

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION D'ÉLECTROCATALYSEURS
À BASE DE PYRIDINE POUR LA RÉDUCTION DU CO₂

THÈSE
PRÉSENTÉE
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN CHIMIE

PAR
JULIA AGULLO

DÉCEMBRE 2012

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de cette thèse se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.01-2006). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

Je souhaite remercier mes directeurs de recherche les professeurs Daniel Bélanger et Mario Morin, le premier pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et le second dans son bureau de doyen. Je leur exprime ma gratitude pour la confiance qu'ils m'ont portée ainsi que pour leur disponibilité, pour avoir répondu à toutes mes interrogations et pour m'avoir guidée efficacement dans mon doctorat. Ces quatre années passées à l'UQAM ont été très agréables et très enrichissantes tant sur le plan scientifique que sur le plan humain.

Je tiens à remercier les professeurs qui ont accepté de faire partie de mon jury thèse.

Je souhaite remercier particulièrement le professeur Sylvain Canesi (UQAM) de m'avoir aidée pour la synthèse de molécules ainsi que pour les explications qu'il m'a données et le temps qu'il m'a consacré. Je tiens également à remercier le professeur Frank Schaper (UdeM) d'avoir mis à disposition son appareil de stop-flow. Cela m'a permis d'obtenir des informations très précieuses sur l'une des parties de mon projet.

Ce travail n'aurait pas pu être réalisé sans le soutien financier du CRSNG, de l'UQAM et de Nanoqam. De plus, je souhaite remercier les nombreuses personnes que j'ai sollicitées tout au long de ma thèse : Charlotte de la Chevrotière (UQAM), Jacqueline Tieu (UQAM), Isabelle Rheault (UQAM), Dr. Gwenaél Chamoulaud (UQAM), Dr. Alexandre Arnold (UQAM), Dr. Abdeladim Guermoune (UQAM), Philippe Plamondon (UdeM), Dr. Pascale Chevalier (Université Laval) et Dimitre Karpuzov (Université d'Alberta).

Je remercie également le personnel administratif, technique et du magasin de chimie de l'UQAM.

Bien évidemment je remercie tous mes collègues et amis de l'UQAM pour ces quatre années passées en leur compagnie. Je tiens à souligner la participation des post-docs Dr. Thomas Cottineau et Dr. Martin Weissmann sur le volet semiconducteur ainsi que celle du Dr. Galyna Shul sur le volet catalyse du CO_2 à partir de molécules hétérocycliques et d'Audrey Bisaillon-Matteau qui a travaillé avec moi sur la partie modification de surface lors de son projet de fin d'études. Je tiens également à remercier la professeure Gessie Brisard et ses deux étudiants Christian Désilets et Alexandre Noël, qui ont travaillé en collaboration avec notre laboratoire sur le projet réduction du CO_2 , pour m'avoir initiée à la spectrométrie de masse différentielle électrochimique et pour m'avoir consacré du temps lors de ma visite à Sherbrooke. Je remercie aussi le professeur Andrew Bocarsly et ses deux étudiants Elizabeth Zeitler et James White pour leurs discussions fructueuses et pour m'avoir aidée à réaliser l'analyse de mes produits de réaction dans leur laboratoire de l'université de Princeton.

Je remercie également la faculté des sciences de m'avoir accordé une bourse d'excellence, de m'avoir nommée ambassadrice en chimie dans leur campagne de notoriété et de m'avoir recommandée pour contribuer à l'émission de télévision « Génial » en tant que démonstratrice d'expériences.

Une pensée s'en va vers ma famille qui m'a toujours soutenue et j'adresse un remerciement à mes amis ainsi qu'à toutes celles et tous ceux qui ont fait partie de près ou de loin de cette magnifique aventure.

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES.....	viii
LISTE DES TABLEAUX.....	x
LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES	xi
LISTE DES SYMBOLES.....	xiv
RÉSUMÉ	xvii
CHAPITRE I	
PRÉSENTATION DU PROJET ET DU MÉMOIRE DE THÈSE.....	1
CHAPITRE II	
LA PROBLÉMATIQUE ENVIRONNEMENTALE AUTOUR DU CO ₂	5
2.1 Les gaz à effet de serre et le réchauffement climatique	5
2.2 Les origines anthropogéniques des émissions de CO ₂	8
2.3 Les méthodes pour diminuer les émissions du CO ₂	10
CHAPITRE III	
LA RÉDUCTION ÉLECTROCHIMIQUE DU CO ₂	17
3.1 La molécule de CO ₂	17
3.2 Les équilibres chimiques du dioxyde de carbone	20
3.3 La réduction électrochimique du CO ₂	22
3.4 Les électrocatalyseurs	28
3.4.1 Définition.....	28
3.4.2 Systèmes à base de complexes métalliques	29
3.4.3 Systèmes s'inspirant de la biologie	31
3.4.4 Système à base d'azotes sans métaux	31
3.5 La réduction photoélectrochimique du CO ₂	35
CHAPITRE IV	
LA MODIFICATION DE SURFACE PAR ÉLECTROGREFFAGE.....	37
4.1 L'électrogreffage.....	37
4.2 Le greffage par oxydation des amines.....	38

4.3	Le greffage par réduction des sels de diazonium.....	41
4.3.1	Formation et stabilité des sels de diazoniums.....	41
4.3.2	Électroréduction des sels de diazoniums aromatiques	44
4.3.3	Greffage de la pyridine à partir des sels de diazopyridinium.....	48
CHAPITRE V		
PRÉSENTATION DES RÉSULTATS.....		51
5.1	Étude de l'immobilisation de la pyridine par réduction électrochimique des sels de diazonium	51
5.1.1	Formation et la réactivité du cation 3-diazopyridinium et de son influence sur son électrogreffage par réduction sur le carbone vitreux.	52
5.1.2	Modification d'électrode de carbone vitreux par électrogreffage des cations 3-diazopyridinium générés <i>in situ</i>	53
5.1.3	Modification de carbone vitreux avec de la pyridine	54
5.2	Étude de la réduction de la pyridine ainsi que de ces dérivés aminés et méthylés pour la réduction du CO ₂	54
5.2.1	Réduction du CO ₂ à une électrode de platine en présence de pyridine et de ses dérivés aminés et méthylés en solution et de pyridine immobilisée à la surface de l'électrode.....	55
5.2.2	Réduction de cations à base de pyridine sur une électrode de carbone vitreux pour une application à la réduction du CO ₂	56
5.2.3	Étude de l'activité électrochimique d'une électrode de carbone vitreux modifiée avec de la pyridine.....	57
5.3	Photoréduction du CO ₂ sur du p-InP en milieu aqueux	58
5.4	Contributions apportées.....	60
CHAPITRE VI		
RÉSULTATS		63
6.1	Formation and reactivity of 3-diazopyridinium cations and influence on their reductive electrografting on glassy carbon.....	63
6.2	Modification of glassy carbon electrode by electrografting of <i>in situ</i> generated 3-diazopyridinium cations.....	99
6.3	Modification of glassy carbon electrode with pyridine.....	131
6.4	Réduction du CO ₂ à une électrode de platine en présence de pyridine et de ses dérivés aminés et méthylés en solution et de pyridine immobilisée à la surface de l'électrode	149
6.5	Pyridine based cations reduction at glassy carbon electrode for CO ₂ reduction application	185

6.6	Étude de l'activité électrochimique d'une électrode de carbone vitreux modifiée avec de la pyridine	233
6.7	Photoréduction du CO_2 sur du p-InP en milieu aqueux.....	269
CHAPITRE VII		
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....		323
BIBLIOGRAPHIE.....		327

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
2.1 Le rayonnement solaire et l'effet de serre, reproduit de la référence (Cariou, Charles et Dewitz, 2000).....	6
2.2 Sources d'émissions du CO ₂ selon les secteurs du Groupe Intergouvernemental d'Experts sur les Changements climatiques (GIEC ou IPCC en anglais pour Intergovernmental Panel on Climate Change), reproduit de la référence (Gouvernement du Canada, 2012).....	10
2.3 Aperçu des procédés et systèmes de capture du CO ₂ , reproduit de la référence (Metz <i>et al.</i> , 2005).	11
2.4 Méthodes de séquestration du CO ₂ , reproduit de la référence (Bonneville, (consulté le 30 juillet 2012)).	13
2.5 Conversion du dioxyde de carbone en produits à valeur ajoutée, d'après les références (Finn <i>et al.</i> , 2012 ; Sakakura, Choi et Yasuda, 2007).	15
3.1 Représentation de Lewis de la molécule de CO ₂	17
3.2 Diagramme des niveaux d'énergie des orbitales illustrant la formation des orbitales hybrides <i>sp</i> d'un atome de carbone, reproduit de la référence (Zumdahl, 1998).....	18
3.3 Schéma des orbitales d'un atome de carbone hybridé en <i>sp</i> (a), des orbitales d'un atome d'oxygène hybridé en <i>sp</i> ² (b) et des orbitales hybrides de la molécule de CO ₂ (c), reproduit de la référence (Zumdahl, 1998).	18
3.4 Schéma des orbitales moléculaires de la molécule de dioxyde de carbone, reproduit de la référence (Aulice Scibioh et al., 2001).	19
3.5 Réaction entre les amines et le CO ₂	22
3.6 Diagramme schématique des molécules et des ions à la surface de l'électrode avec TMA pour tetraalkylammonium, reproduit de la référence (Eggins, Bennett et McMullan, 1996).....	27
3.7 Mécanisme proposé par le groupe de Bocarsly pour la réduction du CO ₂ catalysée par la pyridine en solution avec une électrode de platine (Barton Cole <i>et al.</i> , 2010), reproduit de la référence (Finn <i>et al.</i> , 2012).....	33
3.8 Mécanisme proposé par le groupe de Bocarsly pour la réduction du CO ₂ catalysée par l'imidazole protoné en solution avec une électrode de fer pyrite, reproduit de la référence (Bocarsly <i>et al.</i> , 2012).....	34

3.9	Sels de bicarbonate et carboxylate de guanidinium dérivé du CO ₂ (Villiers <i>et al.</i> , 2010), reproduit de la référence (Finn <i>et al.</i> , 2012).	35
3.10	Niveaux d'énergie pour le p-Si (Hinogami <i>et al.</i> , 1998).	36
4.1	Réaction de greffage de la 3-aminopyridine avec un substrat de platine (Adenier <i>et al.</i> , 2004 ; Deinhammer <i>et al.</i> , 1994).	40
4.2	Mécanisme de formation du cation nitrosyle et du cation diazonium à partir de la 3-aminopyridine.	42
4.3	Réaction d'électrogreffage par réduction des sels de diazonium.	44
4.4	Mécanisme de formation de multicouches, reproduit de la référence (Doppelt <i>et al.</i> , 2007).	47

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
3.1 Mécanisme de réaction pour la réduction électrochimique du CO ₂ incluant les potentiels thermodynamiques à pH = 7 (Benson <i>et al.</i> , 2009).	23
5.1 Résumé des contributions.	60

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

3AMP	3-Aminopyridine
AFM	Microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy)
Ar	Aromatique
at.	Atomique
ATG	Analyse thermogravimétrique
BC	Bande de conduction
bipy	2,2'-bipyridine
BP	Bandes plates
BV	Bande de valence
C	Carbone
CFC	Chlorofluorocarbure
cfc	Cubique Face Centrée
Co(II)TPP	Complexe de tétraphénylporphyrine de cobalt
CODH	Monoxyde de carbone déshydrogénase
CPG	Chromatographie en Phase Gazeuse
CV	Voltampérométrie cyclique (cyclic voltammetry)
DEMS	Spectrométrie de masse différentielle électrochimique (Differential Electrochemical Mass Spectrometry)
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)
DMF	Diméthyleformamide
ECS	Électrode au Calomel Saturée
EDAX	Analyse dispersive en énergie de fluorescence des rayons X (Energy Dispersive Analysis of X-ray fluorescence)
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy (cf. SEI)
ENH	Électrode Normale à Hydrogène

ESH	Électrode Standard à Hydrogène
eq	Équivalent (Equivalent)
fwhm	Largeur à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum)
fwhm Constr.	Valeur de construction (cf. fwhm)
GC	Carbone vitreux (Glassy Carbon)
GES	Gaz à Effet de Serre
GIEC	Groupe Intergouvernemental d'Experts sur les Changements climatiques
HCFC	Hydrochlorofluorocarbures
HOMO	Haute Occupée (Highest Occupied Molecular Orbital)
HOPG	Graphite pyrolytique fortement ordonné (Highly Ordered Pyrolytic Graphite)
HPLC	Chromatographie en phase liquide à haute performance (High Performance Liquid Chromatography)
HR	Haute Résolution
HRMS	Spectre ou spectroscopie de masse à haute résolution (High-Resolution Mass Spectrum or Spectroscopy)
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change (cf. GIEC)
IR	InfraRouge
LUMO	Basse Vacante (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
NAPD	Nicotinamide-Adénine-Dinucléotide-Phosphate
NHE	Normal Electrode Hydrogen (cf. ENH)
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (cf. RMN)
ppm	Partie Par Million
PRP	Potentiel de Réchauffement de la Planète
Pyr	Pyridine
RDH	Réaction de Dégagement d'Hydrogène
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
SC	Semiconducteur
SEM	Microscopie électrochimique à balayage (Scanning Electrochemical Microscopy)

SIE	Spectroscopie d'Impédance Électrochimique
SWCNT	Nanotube de carbone monoparoi (Single Walled Carbon Nanotube)
TMA	Tetraalkylammonium
ToF-SIMS	Spectrométrie de masse à ionisation secondaire de temps de vol (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry)
UdeM	Université de Montréal
UPS	Spectroscopie des photoélectrons ultraviolets (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy)
UQAM	Université du Québec À Montréal
UV	Ultraviolet
XPS	Spectroscopie du photoélectron X (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

LISTE DES SYMBOLES

A	Aire ou Absorbance ou Ampère
atm	Atmosphère
C	Concentration ou Capacité ou Coulomb ou Celsius
cm	Centimètre
d	Diamètre
e	Épaisseur
e ⁻	Électron
E	Potentiel
E _{BP}	Potentiel de bandes plates
E _F	Niveau de Fermi
E _G	Largeur de la bande interdite (Gap Energy)
eV	Électron-Volt
f	Fréquence
F	Farad
g	Gaz
Gt	Gigatonnes
h	Heure
h	Constante de Planck
h ⁺	Trou
I	Intensité du courant

j	Densité de courant
k	Constante de Boltzmann ou Constante de vitesse
K	Kelvin
K _H	Constante d'Henry
ℓ	Chemin optique
L	Litre
m	Mètre ou Masse
m _o	Masse d'un électron
mol	Mole
Mt	Mégatonnes
Na	Densité des accepteurs
nm	Nanomètre
N _v	Densité d'états dans la bande de valence
P	Pression
Pa	Pascal
q	Charge élémentaire
Q	Charge électrique
R _{CT}	Résistance de transfert de charge (charge transfer resistance)
s	Seconde
S _i	Facteur de sensibilité de l'élément i
t	Temps ou Tonne
T	Température
V	Volt
V _x	Chute de potentiel dans la zone X
z	Valence
Z	Impédance

Γ	Taux de recouvrement
ε	Constante diélectrique
ε_x	Coefficient d'extinction molaire de l'espèce X
ε_0	Permittivité du vide
λ	Longueur d'ondes
μm	Micromètre
ρ	Résistivité
Ω	Ohm

RÉSUMÉ

Lors de ce projet, la pyridine a été utilisée comme base d'électrocatalyseurs pour la réduction électrochimique du CO_2 . La réduction électrochimique du cation pyridinium et de ses dérivés aminés et/ou méthylés a été étudiée sur une électrode de Pt et de carbone vitreux en absence et en présence de CO_2 . Le comportement de ce cation a été analysé par différentes techniques spectroscopiques et électrochimiques. Les cations à base d'ion pyridinium peuvent se trouver, soit en solution, soit immobilisés par différentes méthodes à la surface d'une électrode pour former ainsi un nouveau type d'électrocatalyseur.

L'ion pyridinium et ses dérivés aminés en solution ont montré un effet catalytique pour la réduction du CO_2 sur le Pt et sur le carbone vitreux. Lorsque l'azote du cycle aromatique de la pyridine est bloqué avec un groupement méthyle, l'activité catalytique reste présente sur le carbone vitreux mais disparaît sur le Pt. La surface joue un rôle déterminant et entraîne un mécanisme différent pour les deux électrodes. L'ion N-méthyle-3-aminopyridinium a montré les meilleurs résultats électrochimiques et laisse penser que des carbènes interviennent dans le mécanisme d'interactions entre la pyridine et le CO_2 sur le carbone vitreux.

Les électrodes de carbone vitreux et Pt ont été fonctionnalisées avec la pyridine par oxydation de la 3-aminopyridine. La méthode par oxydation a permis d'immobiliser la pyridine par un lien substrat-NH-C. La caractérisation des électrodes modifiées par spectroscopie du photoélectron X (XPS) a révélé un taux de presque 20% at. en azote. Les électrodes fonctionnalisées ont également été testées par voltampérométrie cyclique en absence et en présence de CO_2 . Aucun signal relatif à l'ion pyridinium n'a été décelé sur le Pt contrairement au carbone vitreux indiquant à nouveau un comportement différent selon le substrat. Dans les deux cas, l'effet catalytique sur la réduction du CO_2 n'a pas pu être démontré.

La pyridine a également été immobilisée à la surface du carbone vitreux par un lien covalent C-C grâce à la réduction du cation 3-diazopyridinium généré *in situ*. La caractérisation de la couche greffée a montré qu'une augmentation du temps de diazotation avant l'électrogreffage ou que la présence d'un excès de nitrite de sodium diminuait l'efficacité du greffage de la pyridine. Lorsque la concentration en amine ou le potentiel cathodique ou le temps de réduction appliqué devient plus important, les propriétés bloquantes et le taux de recouvrement en molécules de la couche greffée sont augmentés. La présence de pyridine a été confirmée par des analyses XPS. La valeur de son pK_a apparent a pu être estimée à 5, ce qui est proche de celle du couple pyridine/pyridinium en solution. L'ion pyridinium immobilisé s'est révélé électroactif dans des solutions dont la valeur du pH est inférieure à celle de son pK_a . Cependant dès que l'ion pyridinium est réduit, il n'est pas

régénéré et devient inactif. De plus, comme pour le cas de l'immobilisation par oxydation, aucun effet catalytique n'a été discerné pour la réduction du CO_2 .

Dans l'optique de réduire le CO_2 avec un impact sur l'environnement le plus faible possible, l'utilisation de l'énergie solaire et de matériau de type semiconducteur a été envisagée. Des modifications de surface à partir de particules de Pt et Cu ont été réalisées sur le p-InP et ont montré un effet positif sur la réduction des protons et du CO_2 , respectivement. Malheureusement, la trop forte réactivité du p-InP, en particulier son oxydation spontanée, n'a pas permis de tester la pyridine comme électrocatalyseur pour la photoréduction du CO_2 .

Mots-clefs : pyridine, réduction électrochimique du CO_2 , électrocatalyseur, carbène, carbone vitreux, platine, p-InP, électrogreffage, diazotation, sel de diazonium, oxydation des amines.

CHAPITRE I

PRÉSENTATION DU PROJET ET DU MÉMOIRE DE THÈSE

Cette thèse de doctorat s'inscrit dans un projet global qui consiste à développer une nouvelle pile solaire électrochimique intégrant plusieurs fonctionnalités pour la conversion du CO_2 en produits à valeur ajoutée. Ces produits peuvent être des carburants ou des produits chimiques utilisables en pétrochimie par exemple. Pour ce faire, il a été proposé de modifier la surface d'électrodes semiconductrices par un électrocatalyseur métallique et/ou organique qui soit efficace pour la réduction du CO_2 . Cet électrocatalyseur pourrait d'une part, interagir sélectivement avec le CO_2 et d'autre part, le concentrer à proximité du site photocatalytique. De nouvelles technologies pourraient donc être développées à partir de l'énergie solaire et être utilisées pour minimiser les effets nocifs du dioxyde de carbone (effet de serre).

Ce projet ambitieux est composé de plusieurs volets de recherche dont certains ont été abordés dans mon doctorat. Dans le cadre de ma thèse, je me suis essentiellement consacrée à l'étude de :

- la réaction de réduction électrochimique du CO_2 et de son mécanisme,
- l'utilisation d'un matériau d'électrode adapté et capable de transformer le CO_2 ,
- la synthèse et la caractérisation de catalyseurs métalliques ou organiques qui peuvent interagir sélectivement avec le CO_2 pour obtenir des produits à valeur ajoutée,
- la fonctionnalisation de l'électrode par le (ou les) catalyseur(s) qu'il(s) soi(en)t métalliques ou organiques et la caractérisation de l'électrode modifiée,

- l'analyse des produits de réaction.

Dans le cadre de ce projet, les matériaux d'électrodes semiconductrices sélectionnés ont été le p-Si, le p-GaP et le p-InP. Le p-Si semblait être un bon matériau mais une étude au laboratoire a montré que ses niveaux ne permettaient pas la réduction spontanée du CO₂ (Cottineau, Morin et Belanger, 2009). Le p-GaP n'a pas non plus démontré de résultats satisfaisants lors des tests préliminaires effectués par notre groupe de recherche. Il a donc été décidé de s'intéresser au p-InP qui présente des niveaux d'énergie acceptables pour la réduction du CO₂. De plus, plusieurs chercheurs ont utilisé ce matériau (Chandra, Wheeler et Bard, 1985 ; Lewerenz *et al.*, 1982 ; Segar *et al.*, 1990 ; Szklarczyk et Bockris, 1984) et certains ont démontré qu'il était possible de le modifier en surface par des particules métalliques (Kobayashi *et al.*, 1991) ou des molécules organiques (Spool *et al.*, 1986). Dans le cadre de nos travaux, la modification du p-InP avec des particules métalliques a été réalisée avec succès mais la modification avec des particules organiques s'est révélée beaucoup plus délicate, notamment à cause de la trop forte réactivité du substrat avec l'air ambiant et la solution électrolytique. Il a donc été décidé d'étudier, les électrocatalyseurs organiques en solution ou immobilisés à la surface de l'électrode et leur activité sur la réduction du CO₂ avec des matériaux plus faciles à manipuler comme le platine et le carbone vitreux. Cela a permis de s'affranchir des problèmes liés au semiconducteur dans un premier temps. L'idée est de pouvoir valoriser ces résultats et de les adapter aux semiconducteurs dans un second temps.

Les électrocatalyseurs organiques sélectionnés pour notre étude sur la réduction du CO₂ ont été l'ion pyridinium et ses dérivés. Une première étude a été réalisée sur le platine en s'appuyant sur la littérature (Barton Cole *et al.*, 2010), puis une seconde sur le carbone vitreux avec l'ion pyridinium et certains de ses dérivés en solution. Cela a donné lieu à une discussion sur l'influence de la surface et des différents mécanismes entrant en jeu. Cependant, dans l'optique d'une électrode fonctionnalisée, il fallait être capable d'immobiliser la pyridine à la surface de l'électrode. Pour cela, les méthodes de réduction des sels de diazonium générés *in situ* et celle l'oxydation des amines à partir de la

3-aminopyridine ont été utilisées (Bélanger et Pinson, 2011). Le carbone étant un matériau bien connu et très adapté pour ce type de modifications, il a été choisi pour cette étude dans laquelle les différentes conditions opératoires ont été optimisées. La formation et la stabilité du sel de diazopyridinium ainsi les électrodes modifiées ont été analysées par différentes techniques spectroscopiques et électrochimiques. Les électrocatalyseurs ainsi formés (électrode de carbone + pyridine) ont ensuite été testés dans différentes conditions. Malheureusement leur activité pour la réduction du CO_2 n'a pas pu répondre à nos attentes. De ce fait, la transposition sur les semiconducteurs n'a donc pas été entreprise. L'analyse des produits de réactions n'a pas pu être achevée. Toutefois, bien que le mécanisme proposé n'ait pu être démontré, des progrès ont été réalisés sur la compréhension des réactions mises en jeu lors de la réduction de la pyridine en absence et en présence de CO_2 .

Cette thèse est sous un format « par article » et s'articule de la façon suivante. Après cette brève introduction, le chapitre II sur « La problématique environnementale autour du CO_2 » exposera le rôle des gaz à effet de serre dans le réchauffement climatique et détaillera les enjeux environnementaux ainsi que les stratégies proposées pour réduire les émissions de CO_2 . Le troisième chapitre sera consacré à la réduction électrochimique du CO_2 . Il passera en revue la littérature qui existe sur le sujet et s'intéressera aux catalyseurs utilisés pour transformer le CO_2 en produits à valeur ajoutée. À la lumière des conclusions de cette partie, il sera plus aisé de comprendre nos motivations quant à nos choix des catalyseurs. Le quatrième volet de ce manuscrit sera dédié à la fonctionnalisation de surface par électrogreffage. Les deux méthodes employées, à savoir le greffage par oxydation et par réduction des sels de diazonium générés *in situ* y seront décrites. Le cinquième chapitre présentera les résultats obtenus lors de cette thèse. Un résumé des travaux effectués permettra de bien comprendre le cheminement qui nous a amené à réaliser les différentes études ainsi que le choix de porter notre attention sur certains points particuliers. Le lien entre les différentes parties sera mis en valeur de manière à relier de manière cohérente les études réalisées. Toutes les conditions expérimentales des techniques électrochimiques et des méthodes d'analyse physico-chimiques utilisées lors de ce doctorat seront détaillées dans la partie expérimentale relative à chaque section du chapitre VI. La section 6.1 présentera l'étude de la formation et de la stabilité de l'ion 3-diazopyridinium dans les conditions

d'électrogreffage. L'étude de la réaction de diazotation sera un point essentiel et permettra de proposer un temps de réaction court pour une application à la réduction des sels de diazonium pour le greffage. La section 6.2 s'intéressera plus à la partie modification de surface par la réduction du sel de 3-diazopyridinium caractérisée dans la section 6.1 et à l'influence des conditions du greffage électrochimique. Une combinaison de certains résultats relatifs à ces deux parties est proposée dans la section 6.3. Les électrodes ainsi modifiées seront ensuite testées en absence et en présence de CO_2 et les résultats présentés dans la section 6.6. Dans la section 6.4 et la section 6.5 seront exposés les résultats de l'étude sur la réduction de la pyridine et de certains de ses dérivés en solution sur le platine et le carbone vitreux, respectivement, en absence et en présence de CO_2 . Les différents catalyseurs organiques en solution seront caractérisés afin de mieux comprendre les mécanismes entrant en jeu. Les conclusions de cette étude serviront de base de discussion dans le cas où le catalyseur est immobilisé à la surface (section 6.6). C'est pourquoi les parties sur la pyridine en solution sont insérées entre la partie immobilisation de surface (sections 6.1, 6.2 et 6.3) et la partie pyridine immobilisée en présence de CO_2 (section 6.6). La dernière section des résultats (section 6.7) sera consacrée aux semiconducteurs et à leur modification par des particules métalliques de Pt et Cu dans le but d'améliorer leurs propriétés de réduction des protons et du CO_2 ainsi qu'aux problèmes d'instabilité rencontrés. Le dernier chapitre sous forme de conclusion générale résumera les résultats principaux de cette thèse de doctorat et sera également l'occasion de discuter des perspectives de travail pour la suite de ce projet.

CHAPITRE II

LA PROBLÉMATIQUE ENVIRONNEMENTALE AUTOUR DU CO₂

2.1 Les gaz à effet de serre et le réchauffement climatique

L'effet de serre est un phénomène naturel qui permet à la Terre de maintenir une température relativement constante. Lorsque le rayonnement solaire atteint l'atmosphère terrestre, une partie (environ 30 %) est directement réfléchi vers l'espace. Les rayons incidents qui n'ont pas été réfléchis sont absorbés par l'atmosphère (20 %) et par la surface terrestre (50 %). La partie du rayonnement absorbée par la surface du sol est restituée à son tour en direction de l'atmosphère sous forme de rayons infrarouges lointains. Ce rayonnement est alors absorbé en partie par la couche nuageuse ou les gaz à effet de serre (GES), ce qui réchauffe l'atmosphère. Puis dans un troisième temps, cette chaleur est réémise dans toutes les directions, notamment vers la Terre. Cet effet de serre est à l'origine d'un apport supplémentaire de chaleur à la surface terrestre. Sans ce phénomène, la température sur Terre serait de -17 °C pour une température avec cet effet de serre de 15 °C comme l'illustre la figure 2.1 (Cariou, Charles et Dewitz, 2000).

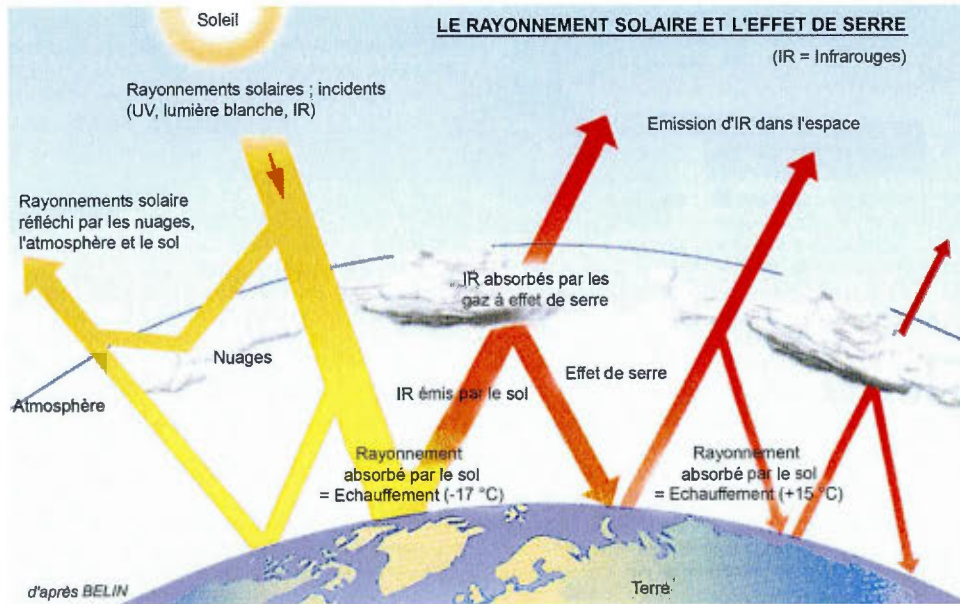


Figure 2.1 Le rayonnement solaire et l'effet de serre, reproduit de la référence (Cariou, Charles et Dewitz, 2000).

Certains composants gazeux de l'atmosphère, notamment la vapeur d'eau (H_2O), le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4) et l'oxyde nitreux (N_2O), participent à l'effet de serre. Ces gaz sont présents à l'état naturel mais l'industrialisation a contribué à une forte augmentation de leur proportion dans l'atmosphère. En effet, au cours du siècle dernier, la concentration moyenne de CO_2 dans l'atmosphère a atteint 380 ppm, soit une concentration supérieure de 100 ppm à la moyenne des 1000 dernières années. Dans une moindre proportion, une croissance très importante des concentrations atmosphériques de méthane (715 à 1774 ppb) et d'oxyde nitreux (270 à 319 ppb) a également été observée (IPCC, 2007). De plus, de nouveaux gaz industriels ont fait leur apparition comme les halocarbones lourds (fluorocarbones chlorés incluant les chlorofluorocarbures (CFC) ainsi que les molécules d'hydrochlorofluorocarbures (HCFC) dont le fréon et le perfluorométhane font partie) et l'hexafluorure de soufre.

Le démarrage des activités industrielles au début du 19^{ème} siècle et le recours massif aux combustibles fossiles pour subvenir à nos besoins énergétiques ont causé un changement notable de la composition de l'atmosphère terrestre. Le réchauffement climatique correspond au phénomène d'augmentation des températures moyennes de la Terre à l'échelle mondiale sur plusieurs années consécutives. Il entraîne également une augmentation de la température à la surface des océans qui se traduit par la hausse du niveau de la mer, la fonte des glaces et la multiplication des phénomènes climatiques extrêmes. Depuis les années 1900, la température du globe a augmentée de 0,7 °C. Svante Arrhénius (1859-1927) fut un des premiers scientifiques à suggérer l'existence d'une relation entre la quantité de dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère et la température moyenne du globe (Arrhenius, 1896). Ce fait est de moins en moins contesté, compte tenu de la multiplicité des observations et de leur fiabilité sur l'augmentation de la concentration du dioxyde de carbone dans l'atmosphère et de la température de la Terre (Gouvernement du Canada, 2012 ; IPCC, 2007).

L'estimation totale des émissions est calculée en additionnant les estimations individuelles pour chacun des gaz à effet de serre. Toutes ces émissions individuelles sont ensuite converties en équivalents- CO_2 , en multipliant les émissions estimées de chaque gaz par un facteur de pondération qui lui est propre et qui est appelé « potentiel de réchauffement de la planète » (PRP). Ce potentiel représente l'ampleur du réchauffement sur 100 ans qui résulte de l'ajout d'une unité de chaque gaz à l'atmosphère, comparativement à l'ajout d'une unité de dioxyde de carbone. Le PRP pour les six gaz à effet de serre sous le Protocole de Kyoto est de 1 pour le dioxyde de carbone (CO_2), 21 pour le méthane (CH_4), 310 pour l'oxyde nitreux (N_2O), entre 140 et 11700 pour les halofluorométhane, 6500 pour le perfluorométhane (CF_4) et 23900 pour l'hexafluorure de soufre (SF_6) (Gouvernement du Canada, 2007). Le CO_2 ayant une grande durée de vie et étant présent en grande quantité, il est considéré comme le gaz le plus actif au réchauffement climatique.

2.2 Les origines anthropogéniques des émissions de CO₂

L'indicateur des émissions de gaz à effet de serre permet d'estimer le total des émissions anthropiques (d'origine humaine) annuelles des six principaux GES repris dans le Protocole de Kyoto que le Canada rejette dans l'atmosphère. En 2010, au Canada, le principal GES émis par les activités humaines était le CO₂, qui contribuait pour 79 % aux émissions totales du pays. La majeure partie de ces émissions provenait de la combustion de combustibles fossiles. Le méthane représentait 13 % des émissions totales du pays, et émanait d'activités menées dans les secteurs agricoles, ainsi que d'émissions fugitives des systèmes pétroliers et gaziers. Les émissions d'oxyde nitreux résultant d'activités telles que la gestion des terres cultivées et les hydrofluorocarbures constituaient le reste des émissions (un peu plus de 1 %) (Gouvernement du Canada, 2012).

À l'échelle mondiale, en 2009, près de 30 gigatonnes (Gt) de CO₂ générés par les êtres humains ont été rejetés dans l'atmosphère (IEA, 2011). La Chine et les États-Unis ont représenté à eux seuls plus d'un tiers des émissions mondiales. De plus, depuis 2008 les émissions des pays en voie de développement surpassent celle des pays développés et la tendance n'est pas prête de s'inverser. En effet, le recours constant aux énergies fossiles, comme le pétrole et charbon, entraîne une augmentation constante des émissions de CO₂.

La première phase du Protocole de Kyoto, qui est à ce jour le seul accord légalement contraignant de réduction des GES, arrive à échéance cette année (2012). De nombreuses négociations sont actuellement en cours pour que les acteurs inscrits à l'Annexe I de la première phase s'engagent dans une seconde phase de réduction (2013-2020). Comme seuls les pays répertoriés dans l'Annexe I sont soumis à des cibles de réduction et que les États-Unis n'ont toujours pas ratifié ce Protocole, certains ont estimé qu'il était nécessaire de dégager une autre porte d'entrée au régime climatique post-2012. C'est ainsi que l'Accord de Copenhague a fait son apparition. Cet accord politique concerne seulement un petit groupe de pays, dont les États-Unis et le Canada et quelques pays émergents, et n'a aucune valeur juridique. C'est pourquoi les pays sont invités à s'y rallier sur une base individuelle.

Au terme de cet accord, le Canada s'est engagé à ramener d'ici 2020 ses émissions à 17 % sous le niveau de 2005. Cela correspondrait à une émission de 607 mégatonnes (Mt) d'équivalent de dioxyde de carbone d'émissions totales de GES et permettrait de limiter la hausse de température à 2 °C. Bien que le Canada n'ait contribué que pour environ 2 % aux émissions mondiales totales de GES en 2005, il est un des plus grands émetteurs par personne, en grande partie à cause de sa taille, de son climat et de son économie axée sur les ressources. En 1990, les Canadiens ont rejeté 21,3 tonnes (t) de GES par personne. En 2005, le rejet est monté à 22,9 tonnes ; cependant, en 2010, il est redescendu à 20,3 t par personne (Gouvernement du Canada, 2012).

À l'image de la plupart des pays, c'est le secteur de l'énergie qui a produit la majeure partie des émissions totales de GES du Canada en 2010, avec 81 % ou 562 Mt, à partir de sources fixes de combustion, du transport et de sources fugitives. Les 19 % restants des émissions totales provenaient largement de sources du secteur de l'agriculture (8 % du total) et de celui des procédés industriels (7 %), avec des contributions mineures du secteur des déchets (3 %) et de celui de l'utilisation de solvants et d'autres produits. La figure 2.2 présente un diagramme représentatif de ces émissions.

Au rythme actuel les experts prévoient pour 2100 une augmentation de la température moyenne entre 2 et 4 °C, une élévation de 9 à 88 cm du niveau de la mer, un développement de phénomènes violents (tempêtes, canicules, sécheresses, inondations,...) et une modification profonde des écosystèmes terrestres et marins (BRGM, 2005).

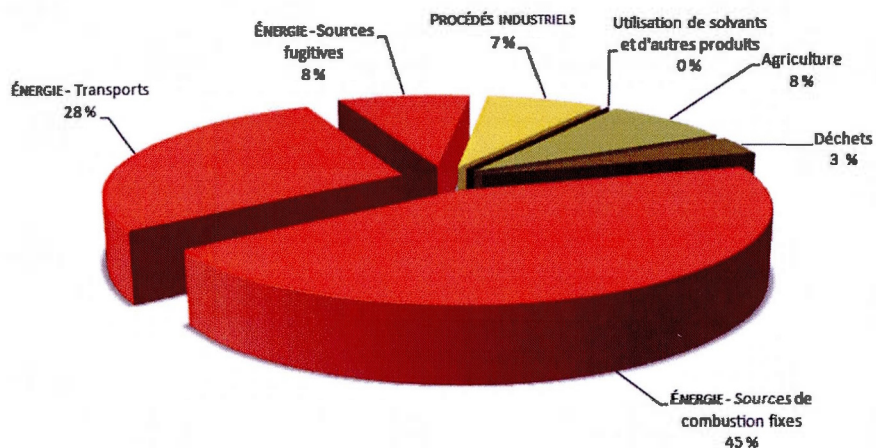


Figure 2.2 Sources d'émissions du CO₂ selon les secteurs du Groupe Intergouvernemental d'Experts sur les Changements climatiques (GIEC ou IPCC en anglais pour Intergovernmental Panel on Climate Change), reproduit de la référence (Gouvernement du Canada, 2012).

2.3 Les méthodes pour diminuer les émissions du CO₂

Afin de réduire les émissions de CO₂ dans l'atmosphère plusieurs approches ont été envisagées. L'une d'elles est d'éviter que le CO₂ émis ne soit relâché dans l'atmosphère et en le transformant, dans certains cas, en produits à valeur ajoutée. Cette démarche nécessite donc de développer des procédés de capture, de séparation, de compression, de transport, de stockage et/ou de transformation du CO₂ (Bonneville, (consulté le 30 juillet 2012) ; BRGM, 2005 ; Committee on Novel Approaches to the Management of Greenhouse Gases from Energy Systems, 2003 ; Metz *et al.*, 2005 ; Yang *et al.*, 2008).

Les méthodes industrielles de capture du CO₂, comme la capture par postcombustion, précombustion ou par oxycombustion, permettent d'obtenir des effluents à teneur très élevée en CO₂ (BRGM, 2005 ; Metz *et al.*, 2005). Cependant, en raison de leur coût d'investissement dispendieux, ces technologies de captage du CO₂ sont utilisées pour des sources d'émissions importantes et concentrées, telles que les centrales électriques ou les

grosses installations industrielles : cimenteries, raffineries, usines sidérurgiques, pétrochimiques, de production d'engrais... La séparation du CO_2 peut se faire à différentes étapes comme le montre la figure 2.3 (Metz *et al.*, 2005).

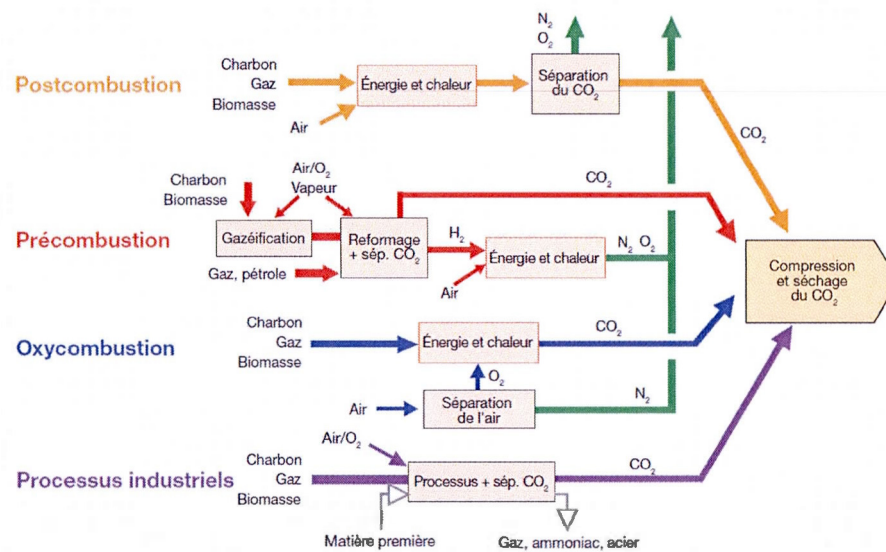


Figure 2.3 Aperçu des procédés et systèmes de capture du CO_2 , reproduit de la référence (Metz *et al.*, 2005).

Une fois le CO₂ séparé, son transport peut être réalisé par gazoduc à l'état supercritique (pression supérieur à 74 bars). Aux États-Unis, plus de 40 millions de tonnes transitent chaque année à travers un réseau de conduites de 4000 km. Le transport par camion ou navire est également possible. Le CO₂ est alors transporté sous forme liquide, à une pression de 7 bars et à une température de -50 °C (BRGM, 2005).

Le stockage peut se faire par l'intermédiaire de la séquestration du CO₂ (Bonneville, (consulté le 30 juillet 2012) ; Committee on Novel Approaches to the Management of Greenhouse Gases from Energy Systems, 2003). Dans ce cas, une réaction chimique est induite entre un composé et le CO₂ et il faut ensuite trouver une façon de disposer de ce CO₂ piégé. La figure 2.4 schématise les principaux types de séquestration. Elle peut se faire de façon naturelle à partir des puits naturels de carbone comme les forêts et les océans. Cependant dans le deuxième cas, l'impact sur la faune et la flore marine peut être négatif car le CO₂ a tendance à acidifier les océans. Le stockage artificiel est aussi utilisé dans des aquifères salins profonds ou dans les puits de pétrole et de gaz naturels épuisés. Dans les puits de pétrole, le CO₂ est également utilisé pour faciliter la récupération des hydrocarbures dans des gisements parvenus à maturité. L'injection de CO₂ à haute pression dans ces gisements permet de dégager certaines ressources de pétrole non exploitées et de les diriger vers les puits de production, augmentant par le fait même les taux de récupération d'hydrocarbures tout en piégeant le carbone. De la même façon, le stockage dans les gisements de charbon non exploitables permet une récupération de certaines sources de méthane. Cependant, cette approche n'est pas parfaite car des fuites de CO₂ seraient toujours à craindre.

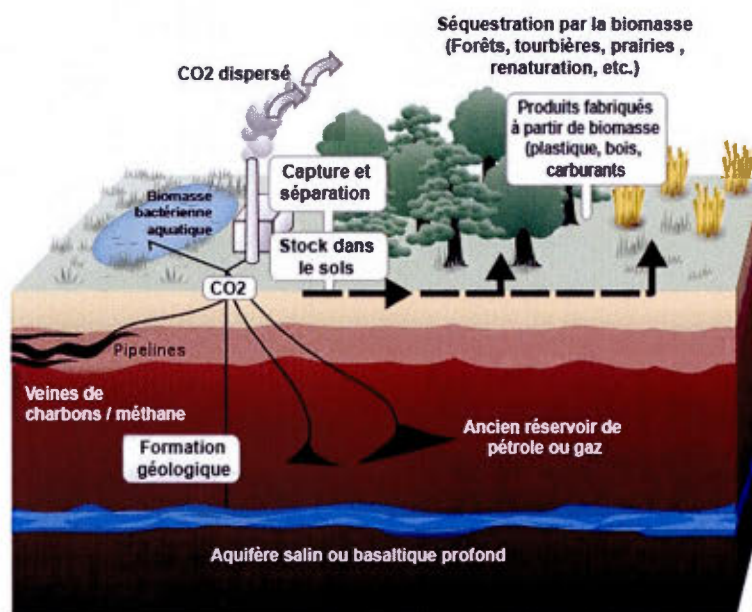


Figure 2.4 Méthodes de séquestration du CO₂, reproduit de la référence (Bonneville, (consulté le 30 juillet 2012)).

Une autre approche est de séquestrer le CO₂ mais, au lieu de le stocker, de l'utiliser (Finn *et al.*, 2012) ou de le transformer en produits de valeur ajoutée (Committee on Novel Approaches to the Management of Greenhouse Gases from Energy Systems, 2003 ; Sakakura, Choi et Yasuda, 2007 ; Styring *et al.*, 2011 ; Yang *et al.*, 2012 ; Zhang *et al.*, 2006 ; Ziessel, 1983). Plusieurs procédés industriels tirent avantage des propriétés physiques du CO₂. Cependant la quantité annuelle de CO₂ utilisée ou transformé par des processus industriels est estimée à 200 Mt (Finn *et al.*, 2012). Cela ne représente donc qu'une faible fraction de la quantité totale produite (presque 30 Gt (IEA, 2011)). L'industrie alimentaire se sert du CO₂ comme conservateur et additif dans les boissons. Dans l'industrie chimique, il peut être employé comme refroidisseur, solvant ou composant d'extincteur. En ce qui concerne la transformation du CO₂, plusieurs techniques peuvent être employées. Les transformations biologiques (enzymatique ou bactériologique) ou chimiques qui reviennent à remplacer la nature par un équivalent, fabriqué par l'humain (Committee on Novel Approaches to the Management of Greenhouse Gases from Energy Systems, 2003). Les

transformations chimiques se basent sur la grande réactivité du CO_2 vis-à-vis des bases et la faible réactivité du produit qui va être formé (Ziessel, 1983). Cette utilisation du CO_2 capté se rapproche de la photosynthèse qui est, depuis longtemps, le mécanisme de transformation du CO_2 le plus influant sur la concentration atmosphérique du CO_2 . Historiquement, les trois réactions qui forment la base de la transformation de la molécule de CO_2 sont, outre la photosynthèse : la synthèse de l'urée à partir de CO_2 et d'ammoniac (1828), la synthèse de l'acide salicyclique (1860) et la synthèse d'acides organiques selon la réaction de Grignard (1902) (Ziessel, 1983). Aujourd'hui, la consommation principale de CO_2 provient de la production d'urée utilisée pour les fertilisants alors celle de l'acide salicyclique et des carbonates consomme environ 30 Mt de CO_2 par année (Finn *et al.*, 2012). La transformation du CO_2 devient également très intéressante pour l'obtention de molécules à valeur ajoutée comme le méthanol et l'acide formique, qui peuvent être utilisés dans les piles à combustibles, ou d'autres produits, qui pourront servir de réactifs dans l'industrie chimique (Finn *et al.*, 2012 ; Sakakura, Choi et Yasuda, 2007). Une centaine de mégatonnes de CO_2 supplémentaires sont ainsi consommées (Finn *et al.*, 2012). La figure 2.5 présente les différents produits qui peuvent être obtenus à partir du CO_2 .

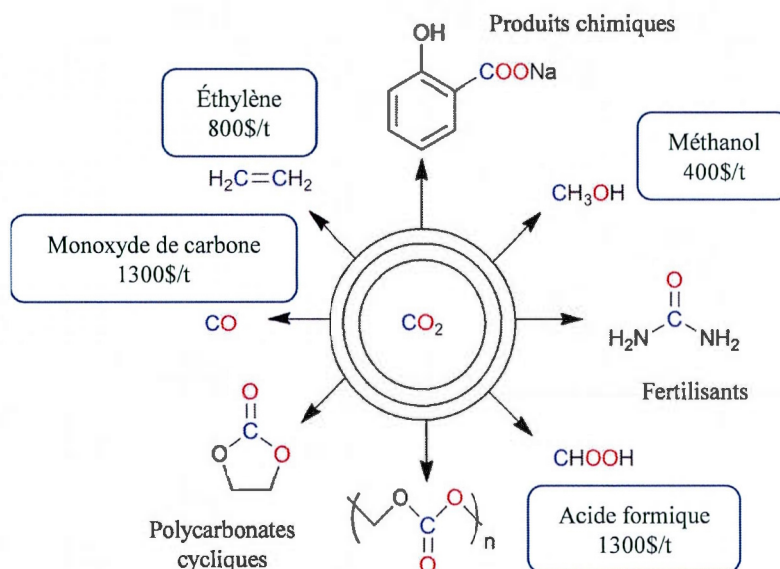


Figure 2.5 Conversion du dioxyde de carbone en produits à valeur ajoutée, d'après les références (Finn *et al.*, 2012 ; Sakakura, Choi et Yasuda, 2007).

Le CO_2 est une molécule inerte correspondant à la forme la plus oxydée du carbone. C'est pourquoi la catalyse à température élevée et haute pression est la méthode historiquement utilisée pour faire le réagir. C'est le cas par exemple pour la réaction basée sur l'équilibre de Boudouard ($\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2 \text{CO}$). Pour favoriser la formation du CO, il est nécessaire d'utiliser une température élevée (supérieur à 650 °C pour avoir un mélange 50 %v/v de chacun et supérieur à 1000 °C pour un pourcentage supérieur à 99,3 % en CO) (Bliefert et Perraud, 2009). Le CO ainsi formé peut être transformé en alcanes par le procédé Fischer-Tropsch. Ce procédé nécessite des températures de 250 à 300 °C et des pressions pouvant atteindre 10 fois celle de l'atmosphère (Bliefert et Perraud, 2009). Toutefois de nouvelles technologies ont vu le jour afin d'assouplir les conditions expérimentales en utilisant de meilleurs catalyseurs, l'énergie éolienne et une combinaison de processus novateurs afin rendre ce procédé favorable énergétiquement (Styring *et al.*, 2011).

Une autre façon de transformer les molécules de CO_2 est de le réduire directement en produits à valeur ajoutée en utilisant des processus électrocatalytiques. En effet, il est possible d'utiliser l'eau et des réactifs combinés à l'électricité sur un catalyseur pour promouvoir la formation de produits réduits ou hydrogénés à pression atmosphérique. La réduction électrochimique du CO_2 en divers types de produits chimiques et en molécules d'intérêts industriels (méthane, éthane, éthylène, acide formique ou acétique, méthanol, éthanol) a été étudiée en détail lors des trente dernières années (Gattrell, Gupta et Co, 2006 ; Sullivan *et al.*, 1988 ; Taniguchi, 1989). Cependant, il est peu probable que cette approche soit viable dans un contexte où une source d'énergie non-renouvelable comme le pétrole, le gaz naturel ou le charbon est utilisée pour produire l'énergie électrique requise pour effectuer la réaction électrochimique de réduction du CO_2 . En effet, le bilan en CO_2 serait positif (*i.e.* augmentation de la quantité totale de CO_2) car il y aurait alors nécessairement génération de CO_2 lors de la production de l'électricité (généralement par des sources fossiles). Pour vraiment réduire globalement le CO_2 , il faut utiliser de l'énergie provenant de sources renouvelables (ou ne générant pas de gaz à effet de serre) comme l'hydroélectricité, le nucléaire, l'éolienne la géothermie et le solaire. L'utilisation de l'énergie hydroélectrique au Québec permet d'envisager la réduction électrochimique dans un premier temps. Une manière plus versatile et encore moins susceptible d'avoir un impact sur l'environnement serait d'utiliser l'énergie solaire pour transformer le CO_2 à partir d'un procédé photoélectrochimique (Taniguchi, 1989).

CHAPITRE III

LA RÉDUCTION ÉLECTROCHIMIQUE DU CO₂

3.1 La molécule de CO₂

Le dioxyde de carbone, aussi appelé gaz carbonique ou anhydride carbonique, se présente, sous les conditions normales de température et de pression, comme un gaz incolore, inodore, à la saveur piquante. C'est un composé chimique qui a une structure linéaire de la forme O=C=O. Chacune de ses liaisons C=O est polaire puisque l'oxygène est plus électronégatif que le carbone. Cependant le moment dipolaire de la molécule est nul par compensation des moments dipolaires des liaisons. L'électronégativité des atomes d'oxygène rend le carbone central très électrophile. La représentation de Lewis de la molécule de CO₂ est présentée à la figure 3.1. Dans cette molécule, l'atome de carbone dispose deux doublets d'électrons effectifs, qui forment entre eux un angle de 180°. Il possède donc deux orbitales orientées dans des directions opposées et une hybridation de type *sp* est observée. La figure 3.2 présente le diagramme des niveaux d'énergie des orbitales illustrant cette hybridation.

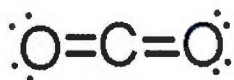


Figure 3.1 Représentation de Lewis de la molécule de CO₂.

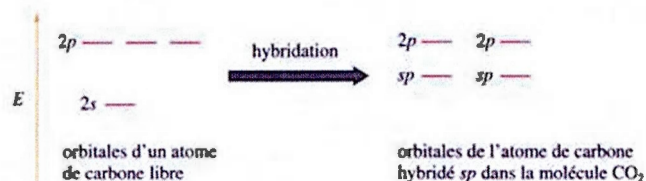


Figure 3.2 Diagramme des niveaux d'énergie des orbitales illustrant la formation des orbitales hybrides sp d'un atome de carbone, reproduit de la référence (Zumdahl, 1998).

Dans la molécule de CO_2 , chaque atome d'oxygène est entouré de trois doublets d'électrons effectifs, ce qui signifie que sa structure est plane triangulaire. Chaque atome d'oxygène est hybridé en sp^2 . Les orbitales sp du carbone forment des liaisons σ avec les orbitales sp^2 des deux atomes d'oxygène. Les autres orbitales sp^2 des atomes d'oxygène contiennent des doublets d'électrons libres. Les liaisons π entre l'atome de carbone et chaque atome d'oxygène sont formées par des orbitales $2p$ en parallèle. La figure 3.3 présente les orbitales des atomes de carbone et d'oxygène hybridés en sp et sp^2 , respectivement, ainsi que les orbitales de la molécule de CO_2 .

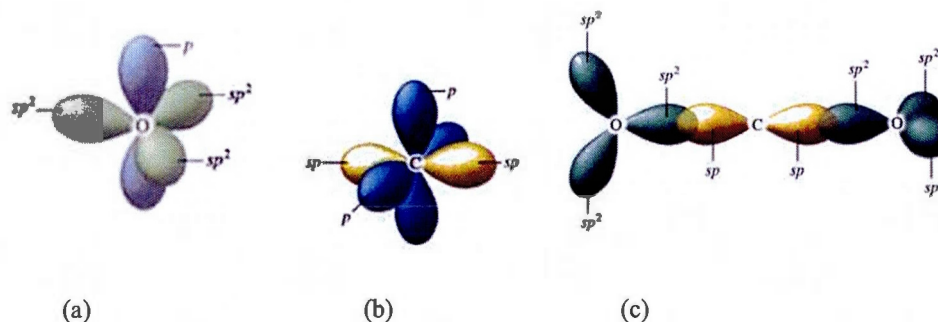


Figure 3.3 Schéma des orbitales d'un atome de carbone hybridé en sp (a), des orbitales d'un atome d'oxygène hybridé en sp^2 (b) et des orbitales hybrides de la molécule de CO_2 (c), reproduit de la référence (Zumdahl, 1998).

Le diagramme des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires de la molécule de dioxyde de carbone est présenté à la figure 3.4. Les énergies du carbone 2s et 2p sont de -19,4 et -10,7 eV, respectivement alors que celle de l'oxygène 2p est de -15,9 eV. Cela se traduit par des liaisons 2σ et 2π avec des états anti-liants. Les orbitales liantes sont définies par $1\sigma_g$, $1\sigma_u$, $1\pi_u$ à la figure 3.4. Il est important de noter que la séparation entre l'orbitale la plus haute occupée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital en anglais) et la plus basse vacante LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital en anglais) est très grande. Cela explique la difficulté à créer un radical anion $\text{CO}_2^{\bullet-}$ par la présence d'un changement structurel dû à la nature anti-liante de cette orbitale lors de la formation de ce radical.

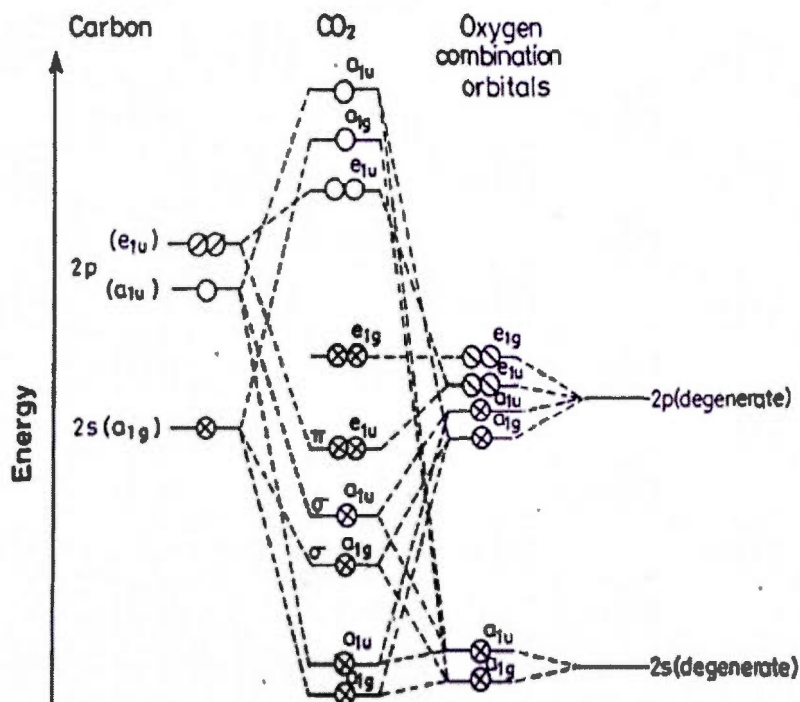


Figure 3.4 Schéma des orbitales moléculaires de la molécule de dioxyde de carbone, reproduit de la référence (Aulice Scibioh et al., 2001).

3.2 Les équilibres chimiques du dioxyde de carbone

L'essentiel de la théorie présentée dans ce paragraphe est tiré du livre de Butler « Carbon dioxide equilibria and their applications » (Butler, 1991). Lorsque le dioxyde de carbone $\text{CO}_{2(g)}$ est dissout dans l'eau il prend une forme $\text{CO}_{2(aq)}$ dont la nature est déterminée par sa pression partielle et par les interactions du dioxyde de carbone dissout avec les autres solutés présents dans l'eau.



En solution acide ($\text{pH} < 5,5$), la concentration du dioxyde de carbone en solution $\text{CO}_{2(aq)}$ est donnée par la loi de Henry :

$$[\text{CO}_{2(aq)}] = K_H P_{\text{CO}_{2(g)}} \quad (3.2)$$

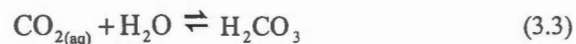
avec K_H : constante d'Henry $\approx 10^{-1,5} \text{ atm L mol}^{-1}$ à 25°C (la valeur dépend de la composition des autres ions en solution, elle est de $10^{-1,47} \text{ atm L mol}^{-1}$ pour de l'eau fraîche et de $10^{-1,54} \text{ atm L mol}^{-1}$ pour de l'eau de mer)

$[\text{CO}_{2(aq)}]$: concentration de dioxyde de carbone (en mol L^{-1})

$P_{\text{CO}_{2(g)}}$: pression de dioxyde de carbone (en atm)

À 25°C sous une pression de 1 bar, dans une solution à pH 5, la concentration de CO_2 en solution est d'environ $30 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. La solubilité du CO_2 diminue lorsque la température augmente (la valeur de la constante d'Henry est de $10^{-1,7}$ à 50°C).

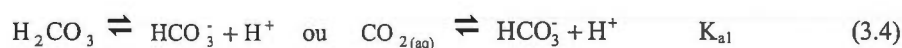
Lorsque que CO_2 est dissout dans l'eau, il s'hydrate pour former de l'acide carbonique H_2CO_3 :



Cependant, à l'équilibre la concentration en acide carbonique $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ est d'environ 10^3 plus faible que celle du dioxyde de carbone et n'a pas d'incidence sur l'équilibre acido-

basique car aucune espèce n'est chargée. Comme seulement 0,2 % du CO_2 dissout ($\text{CO}_{2(\text{aq})}$) est sous forme H_2CO_3 , il est communément accepté d'écrire $[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{CO}_{2(\text{aq})}] \approx [\text{CO}_{2(\text{aq})}]$.

En solution basique, le dioxyde de carbone hydraté s'ionise pour donner des protons $[\text{H}^+]$, des ions bicarbonates $[\text{HCO}_3^-]$ et des ions carbonates $[\text{CO}_3^{2-}]$. Bien que la concentration à l'équilibre du CO_2 non chargé ($[\text{CO}_{2(\text{aq})}]$) ne soit pas affectée à pression partielle de CO_2 ($P_{\text{CO}_{2(\text{g})}}$) constante, la quantité totale de carbonate dissout, elle, augmente avec le pH (entre 6 et 11) à cause de l'équilibre d'ionisation.



en solutions diluées à 25 °C, $K_{a1} \approx 10^{-6,3} \text{ atm L mol}^{-1}$ et $K_{a2} \approx 10^{-10,3} \text{ atm L mol}^{-1}$.

Pour résumer, la concentration totale de $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ est stable à pH inférieur à 5 car la majorité des espèces sont sous forme $\text{CO}_{2(\text{aq})}$. Par contre, pour des valeurs de pH comprises entre 6 et 11, la concentration totale de $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ augmente avec le pH à cause du déplacement d'équilibre qui entraîne une augmentation de la concentration en bicarbonate et donc de la solubilité du $\text{CO}_{2(\text{aq})}$. Toutefois, dans certains cas comme la réduction électrochimique du CO_2 dans une solution de HCO_3^- , le CO_2 est à la fois un réactif et un tampon. De ce fait, l'estimation des concentrations locales à la surface de l'électrode peut ne plus être triviale et des calculs numériques peuvent être requis (Gupta, Gattrell et MacDougall, 2006).

En présence d'amine, le CO_2 forme des complexes carbamates qui se dissocient en présence de vapeur d'eau pour créer des couples amines-ammonium/carbonate-bicarbonate (Gray *et al.*, 2004). La chimie du dioxyde de carbone et des amines est essentiellement un équilibre acido-basique comme le montre la figure 3.5. C'est pourquoi la méthode la plus couramment utilisée pour piéger le CO_2 consiste à faire circuler le gaz contenant du CO_2 dans une solution d'amine liquide.

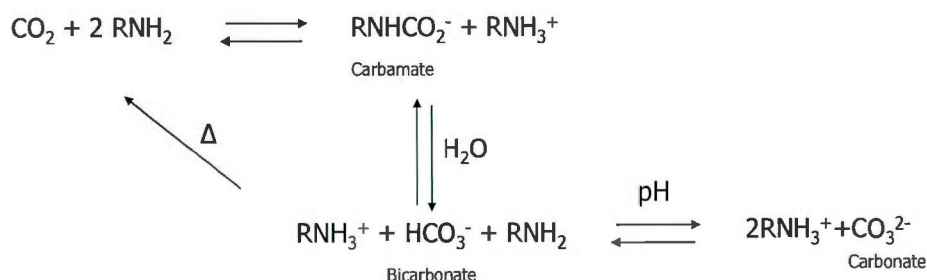


Figure 3.5 Réaction entre les amines et le CO₂.

3.3 La réduction électrochimique du CO₂

Le dioxyde de carbone qui est une molécule inerte correspond à la forme la plus oxydée du carbone et est extrêmement stable d'un point de vue thermodynamique. Pour l'inclure dans des processus de chimie organique ou l'utiliser comme source d'énergie, il faut le réduire (Ziessel, 1983). La réduction électrochimique du CO₂ en divers types de produits chimiques a été étudiée en détail lors des trente dernières années (Gattrell, Gupta et Co, 2006 ; Taniguchi, 1989). En pratique, la réduction du CO₂ n'est pas aisée car le potentiel de réduction expérimental est beaucoup plus négatif que les valeurs thermodynamiques présentées dans le tableau 3.1. L'équation 3.11 traduit la présence d'un intermédiaire réactionnel CO₂^{•-}. L'énergie nécessaire à la réorganisation entre la molécule linéaire de CO₂ et le radical anion formé (CO₂^{•-}) est à l'origine de la valeur de potentiel de -1,90 V vs ENH (Benson *et al.*, 2009). Cette valeur de -1,9 V s'appuie sur celle obtenue dans le diméthylformamide (DMF) à -2,21 V vs. ECS (Électrode au Calomel Saturée) et permet d'expliquer qu'en passant par cet état intermédiaire, le potentiel expérimental sera plus négatif que ceux calculés à partir des valeurs thermodynamiques (Lamy, Nadjo et Savéant, 1977).

Depuis le début du 19^{ème} siècle, de nombreuses études ont été réalisées afin de réduire cette surtension comme le décrivent plusieurs articles de revues (Benson *et al.*, 2009 ; Finn *et*

al., 2012 ; Gattrell, Gupta et Co, 2006 ; Hori, 2008 ; Sullivan *et al.*, 1988 ; Taniguchi, 1989). Il apparaît clairement que, pour obtenir des produits hydrogénés, un mécanisme faisant participer plusieurs électrons doit être envisagé et qu'il est d'ailleurs plus facile à obtenir d'un point de vue énergétique.

Tableau 3.1 Mécanisme de réaction pour la réduction électrochimique du CO₂ incluant les potentiels thermodynamiques à pH =7 (Benson *et al.*, 2009).

Réactions électrochimiques	Potentiel (V vs. ENH)
$\text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$E^0 = -0,53 \text{ V} \quad (3.6)$
$\text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{HCO}_2\text{H}$	$E^0 = -0,61 \text{ V} \quad (3.7)$
$\text{CO}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	$E^0 = -0,48 \text{ V} \quad (3.8)$
$\text{CO}_2 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$E^0 = -0,38 \text{ V} \quad (3.9)$
$\text{CO}_2 + 8 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$E^0 = -0,24 \text{ V} \quad (3.10)$
$\text{CO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{CO}_2^{\bullet -}$	$E^0 = -1,90 \text{ V} \quad (3.11)$

De façon générale, les métaux qui présentent les meilleures propriétés électrocatalytiques pour la réduction du CO_2 sont ceux à grande surtension au dégagement d'hydrogène (Chaplin et Wragg, 2003 ; Hori *et al.*, 1994). En effet, en milieu aqueux, ces réactions sont en compétition avec la réaction de dégagement d'hydrogène (RDH) qui possède, à $\text{pH} = 7$, un potentiel thermodynamique de $-0,42 \text{ V}$ vs. ENH (Électrode Normale à Hydrogène). Puisque la réduction du CO_2 est en compétition avec la RDH, celle-ci doit être effectuée plutôt avec des électrodes métalliques qui ont une surtension élevée pour la RDH. Ainsi pour des électrodes de Pb, Sn, Cd et carbone, le produit principal de réaction est le formiate (HCOO^-) (Hori *et al.*, 1994). Par ailleurs, lorsqu'un métal ayant une faible surtension pour la RDH est utilisé (ex. Pt, Ni), la réduction du CO_2 mène à la formation de monoxyde de carbone (CO) qui, fortement adsorbé par ces métaux, agit comme poison (Hori *et al.*, 1994). Pour obtenir des produits hydrogénés, il faut que le CO_2 puisse réagir en solution avec l'hydrogène chimisorbé dans un intervalle de potentiel bien défini (Chaplin et Wragg, 2003). Jusqu'à ce jour, la meilleure électrode pour transformer le CO_2 en acide formique est l'électrode à goutte de mercure en utilisant une solution à $\text{pH} 6,7$ avec un électrolyte support de bicarbonate de lithium (Paik, Andersen et Eyring, 1969). Le cuivre est un matériau très intéressant car c'est le seul métal qui permet la réduction électrochimique du CO_2 avec de bons rendements en produits carbonés à valeur ajoutée comme le méthane, l'éthylène et alcools linéaires en permettant à la liaison C-O de se briser (Gattrell, Gupta et Co, 2006). Récemment, il a été proposé que la réduction du CO_2 sur une électrode de cuivre se fasse par deux chemins, l'un entraînant la formation de méthane et l'autre celle d'éthylène. Il semblerait que le CHO_{ads} soit un intermédiaire clef pour la destruction de la liaison C-O et ensuite la formation de méthane alors que dans l'autre cas la première étape soit la formation d'un dimère de CO (Schouten *et al.*, 2011). L'efficacité de conversion du CO_2 en méthane sur du cuivre polycristallin est de 40 % ce qui en fait un candidat potentiel pour la conversion électrochimique du CO_2 à l'échelle industrielle (Tang *et al.*, 2012). Cependant, plusieurs études ont montré que l'efficacité de cette réaction était très fortement affectée par le prétraitement de l'électrode de cuivre (Huemann *et al.*, 2006 ; Terunuma, Saitoh et Momose, 1997). Il est donc important d'optimiser la préparation des électrodes de cuivre polycristallin afin d'optimiser son activité catalytique. Il a été prouvé que les surfaces de cuivre rugueuses (nanoparticules de cuivre déposées sur l'électrode ou déposition cathodique sous flux

d'argon) présentaient une meilleure sélectivité envers les hydrocarbures en comparaison à une électrode de cuivre électropolie par exemple. Cela s'explique par la forte abondance de sites sous-coordinés sur les surfaces rugueuses. Un atome sous-coordiné est un atome de surface qui est plus réactif qu'un atome situé au cœur de la particule car il cherche à combler une insaturation due à l'absence de certains de ses atomes voisins (Physchim académie de Versailles, (consulté le 30 août 2012)). Des calculs de la théorie fonctionnelle de la densité (density functional theory (DFT) en anglais) indiquent que ces sites sont plus actifs pour la réduction du CO_2 . La méthode de préparation des nanoparticules par activation *in situ* est relativement simple et pourrait être développée pour préparer des nanoparticules encore plus petites avec une grande densité de sites sous-coordinés (Tang *et al.*, 2012). Toutefois un des problèmes qui en limite l'utilisation à long terme est sa faible résistance à l'empoisonnement. En effet, le catalyseur perd complètement son activité après environ une heure d'utilisation dans des solutions neutres ou légèrement basiques et en milieu acide, son utilisation est difficile, car le cuivre s'oxyde facilement à circuit ouvert. Selon les conditions expérimentales (ex. pH de la solution électrolytique, composition de l'électrolyte et potentiel appliqué), la formation de méthanol, éthanol, éthylène, formate et propanol a été détectée par diverses méthodes analytiques telles la chromatographie (Gattrell, Gupta et Co, 2006 ; Taniguchi, 1989), la spectrométrie de masse différentielle électrochimique *in situ* (DEMS pour Differential Electrochemical Mass Spectrometry en anglais) (Dubé et Brisard, 2005) ou par couplage d'une cellule électrochimique optimisée pour maximiser la concentration de produits et de la chromatographie en phase gazeuse (CPG) ainsi que de la résonnance magnétique nucléaire (RMN) (Kuhl *et al.*, 2012).

Le carbone est un matériau dont le coût est modéré, qui a une faible résistance électrique et qui peut être modifié par différentes méthodes. La réduction du dioxyde de carbone sur le carbone vitreux a été étudiée par plusieurs groupes de recherche et a conduit en solution aqueuse principalement à de l'acide formique (Russell *et al.*, 1977), en présence de sels de tétraalkylammonium à un pH compris entre 8 et 10 à de l'oxalate, du glyoxylate, du glycolate et du tartrate (Eggins, Bennett et McMullan, 1996) et en solvant aprotique à l'oxalate ou au monoxyde de carbone (Amatore et Saveant, 1981). Une étude sous haute pression de CO_2 a montré que les produits obtenus dépendaient fortement de la densité de

courant (Hara, Kudo et Sakata, 1997). La réduction du CO_2 n'est pas facile à observer sur le carbone vitreux car elle se fait à un potentiel proche de celui de l'hydrogène. Certaines conditions opératoires permettent de discriminer la contribution de la réduction du CO_2 de tous les autres facteurs qui modifient le voltampérogramme. Ces autres paramètres peuvent être l'électrolyte utilisé, la force ionique de la solution tampon, le pH, la concentration et la pression de CO_2 , le dégagement d'hydrogène, la présence de bulles à la surface de l'électrode, la vitesse d'agitation ou la disposition des électrodes qui peut entraîner une chute ohmique plus ou moins importante.

D'après l'article paru en 1983 d'Egins *et al.* (Egins, Bennett et McMullan, 1996), le pic de réduction du CO_2 sur une électrode de carbone dans une solution de bromure de tétraéthyleammonium ($6 < \text{pH} < 8$) est observé à $-2,21 \text{ V}$ vs ECS. Pour réaliser ces mesures, la solution a été laissée sous courant de CO_2 pendant deux heures. Cependant, il semblerait que, contrairement aux prédictions faites par Greener dans sa thèse, la solution ne soit pas saturée. Ceci a été démontré par un titrage en excès d'une solution d'hydroxyde de barium à $0,02 \text{ M}$ et un titrage en retour avec une solution d'acide oxalique à $0,02 \text{ M}$ en présence de phénolphthaléine comme indicateur coloré (mis au point par Ayres). En 1996, une autre étude a été faite sur une électrode de carbone à disque tournant dans des solutions plus basiques de pH variant entre 8 et 10 (solutions aqueuses de chlorure de tétraméthyleammonium à différentes concentrations) (Egins, Bennett et McMullan, 1996). Les valeurs du pic de réduction du CO_2 varient entre $-0,64 \text{ V}$ vs ECS pour un pH de 7,98 et $-0,74 \text{ V}$ vs ECS pour un pH de 10. Un aperçu de la surface de l'électrode est présenté à la figure 3.6. La surface paraît être assez encombrée, ce qui peut possiblement expliquer les faibles valeurs de courant observé. La nature du cation et la concentration de l'électrolyte ont une influence sur la valeur du potentiel de réduction du CO_2 (Hernández *et al.*, 1999).

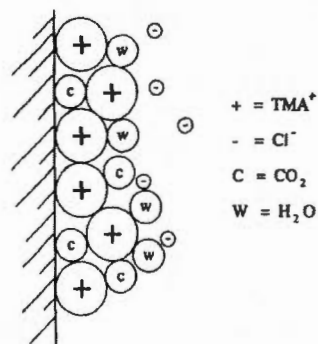


Figure 3.6 Diagramme schématique des molécules et des ions à la surface de l'électrode avec TMA pour tetraalkylammonium, reproduit de la référence (Eggins, Bennett et McMullan, 1996).

De plus, lorsque la concentration, et donc la force ionique, diminuent pour une solution de NaCl par exemple, la conductivité de la solution est responsable des faibles valeurs de courant limite mesurées (Hernández *et al.*, 1999). L'influence de la concentration de l'électrolyte support est limitée par la solubilité du dioxyde de carbone. Cela indique qu'il faut optimiser le rapport de la concentration de CO₂ sur celle de l'électrolyte support afin d'augmenter les valeurs de courant. De plus, si le potentiel de l'électrode excède la valeur optimum du potentiel d'électrolyse (déterminée par voltampérométrie cyclique), une importante production d'hydrogène est observée. Afin d'améliorer les rendements et la sélectivité, des électrodes carbone vitreux ont été activées de plusieurs façon afin de moduler leurs propriétés. L'activation de l'électrode de carbone à 1,20 V vs. Ag/AgCl saturée pendant 30 s a permis d'augmenter la quantité oxygène chimisorbée et de réduire la valeur du potentiel de demi-vague de réduction ($E_{1/2}$) du CO₂ de -1,4 à -1,15 V. Dans le cas d'électrolyse à potentiel constant, une chute rapide du courant cathodique est observée alors que lorsqu'un programme d'impulsion de potentiel est appliqué (-1,5 V pendant 59 s, +1,2 V pendant 1s), additionnellement à un nettoyage de la surface par ultrasons, la réaction de réduction du CO₂ a lieu sans chute prématurée du courant. Cela s'explique par la création de nouveaux pores lors du traitement électrochimique qui sont actifs pour emprisonner les ions. La taille des ions est donc un paramètre important. Il est connu que les ions halogènes peuvent être adsorbés sur du carbone vitreux traité par voie électrochimique (Nagaoka,

Uchida et Ogura, 1989). De plus, l'oxydation d'une surface de carbone vitreux entraîne la formation de sites o-quinones et d'oxyde de graphite (Hu, Karweik et Kuwana, 1985 ; Kepley et Bard, 1988). Il semblerait donc qu'il y ait une interaction entre les groupes oxygénés et la molécule de CO_2 . Il a également été établi, une relation entre l'électrolyte support et la nature des produits de réaction (Hernández *et al.*, 1999) : du monoxyde de carbone et des hydrocarbures sont produits dans des solutions de bicarbonate alors que le méthane et le méthanol sont les produits principaux en milieu de chlorure d'ammonium. Cette sélectivité peut être expliquée par l'adsorption des différentes espèces (Hernández *et al.*, 1999).

3.4 Les électrocatalyseurs

3.4.1 Définition

Une autre façon d'améliorer le rendement et la sélectivité de la réduction du CO_2 est d'utiliser un électrocatalyseur (Benson *et al.*, 2009 ; Savéant, 2008). Un électrocatalyseur participe à la fois à la réaction de transfert d'électron (sur l'électrode) et facilite l'accélération de la vitesse de la réaction chimique. Il permet de diminuer la surtension, d'améliorer la sélectivité et d'augmenter la cinétique de la conversion du CO_2 . Idéalement, l'électrocatalyseur doit opérer son transfert d'électron à une valeur proche du potentiel thermodynamique de la réaction, $E^\circ(\text{produits/réactifs})$. Un bon électrocatalyseur permet d'avoir une cinétique du transfert d'électron et de réaction chimique rapide. Les meilleurs électrocatalyseurs sont déterminés en fonction de leur potentiel rédox, leur efficacité de courant, la vitesse du transfert d'électron et la cinétique chimique (Benson *et al.*, 2009). Les concepts fondamentaux pour étudier les réactions d'électrocatalyse dans les systèmes de conversion d'énergie électrochimique peuvent être retrouvés dans l'article de Bard publié en 2010 (Bard, 2010).

Dans le cas d'un couple rédox qui serait utilisé comme électrocatalyseur pour la réduction du CO_2 , ce couple devrait, idéalement, avoir un comportement réversible sous atmosphère inerte. De plus, lorsque le CO_2 est présent en solution, une augmentation du courant devrait être observée et être accompagnée d'un déplacement de la valeur de potentiel

de façon anodique et d'une perte de la réversibilité lors de la vague retour d'oxydation à cause de la réaction chimique entre le CO_2 et l'électrocatalyseur (Benson *et al.*, 2009).

3.4.2 Systèmes à base de complexes métalliques

La notion d'activation de la molécule de CO_2 est intimement liée à celle de sa chimie de coordination. Une très bonne revue a d'ailleurs été publiée sur cette relation en 1983 (Ziessel, 1983). Lorsque le CO_2 crée une liaison avec l'atome central d'un complexe, sa structure électronique est suffisamment perturbée pour qu'une réactivité chimique en découle. La principale caractéristique du CO_2 est l'acidité de son atome central qui lui confère un caractère électrophile. La formation de complexes peut donc se faire avec des composés basiques, riches en électrons ou des métaux de bas degrés d'oxydation. Le CO_2 peut également inter-réagir avec les mêmes composés pour former une liaison π avec la liaison C-O. En raison du potentiel d'ionisation très élevé de la molécule de CO_2 (13,8 eV), l'oxygène du CO_2 ne peut pas, en pratique, coordonner des métaux déficients en électrons (Ziessel, 1983). La réactivité du CO_2 vis-à-vis des complexes de métaux de transition a été reportée pour la première fois en 1975 (Aresta *et al.*, 1975). Depuis que ce complexe a été caractérisé, plusieurs revues présentant les résultats faisant intervenir lien entre le CO_2 et différents complexes métalliques ont été publiées (Benson *et al.*, 2009 ; Finn *et al.*, 2012 ; Gattrell, Gupta et Co, 2007 ; Savéant, 2008 ; Ziessel, 1983). Seuls quelques exemples de complexes seront donnés dans cette partie.

Un exemple de complexes métalliques avec des ligands macrocycliques peut-être illustré avec des complexes de fer et de porphyrines qui ont permis de réduire le CO_2 en CO en présence d'acide faible de Bronsted à un potentiel de -1,5 V vs. ECS (Bhugun, Lexa et Savéant, 1996). Un autre exemple est celui des complexes de nickel avec des ligands de type N-hétérocycle carbène-pyridine qui ont montré une sélectivité sur la formation de CO_2 en CO sans dégagement de H_2 et un gain de potentiel de plus de 200 mV (Thoi et Chang, 2011). Des complexes à base de cuivre et de ligand terpyridine-amine ont montré une bonne réactivité avec l'air à pH supérieur à 7 avec la formation de carbonates de cuivre bi-nucléaire (García-

España *et al.*, 2004). Un complexe de cuivre qui s'oxyde avec le CO_2 plutôt qu'avec l'oxygène et qui le réduit en oxalate a également été rapporté (Angamuthu *et al.*, 2010).

Les complexes de palladium avec des ligands de phosphine polydentate ont été très étudiés depuis leur première utilisation en 1991 dans une solution d'acétonitrile acidifiée (DuBois, Miedaner et Curtis Haltiwanger, 1991). Des complexes à base de nickel et de cuivre ont également prouvé leurs bonnes propriétés pour la réduction du CO_2 (Benson *et al.*, 2009 ; Finn *et al.*, 2012).

Le groupe de Lehn a reporté la réduction sélective du CO_2 en CO à un potentiel de -1,5 V vs. ECS grâce à l'utilisation d'un complexe à base de bipyridine et de rhénium, $\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ avec bipy pour 2,2'-bipyridine (Hawecker, Lehn et Ziessel, 1983). Il est aussi connu sous le nom de photosensibilisateur où le donneur d'électron est l'amine tertiaire qui, une fois oxydée se décompose de façon irréversible (Ziessel, 1983). Des complexes à base de ruthénium, de rhodium, d'osmium et d'iridium et plus récemment de manganèse ont aussi démontré une bonne activité pour la réduction du CO_2 (Benson *et al.*, 2009 ; Bourrez *et al.*, 2011 ; Finn *et al.*, 2012 ; Ziessel, 1983). Parfois, l'électrocatalyseur est directement attaché à la surface, souvent de carbone, dans le but d'améliorer la cinétique et de jouer le double rôle d'être médiateur du transfert d'électron et stabiliser les parties réduites (Aga, Aramata et Hisaeda, 1997 ; Caix, Chardon-Noblat et Deronzier, 1997 ; Chardon-Noblat *et al.*, 1998 ; Finn *et al.*, 2012 ; Ramos Sende *et al.*, 1995 ; Tanaka et Aramata, 1997 ; Tsukahara, Wada et Tanaka, 2010 ; Yoshida *et al.*, 1995).

L'insertion du CO_2 dans des complexes possédant des hydrures de métalliques est à l'origine d'une des premières réductions de CO_2 en méthane, acide formique ou formaldéhyde (Ziessel, 1983). En effet, cette insertion peut conduire à la formation d'un formiate ou d'un composé hydrocarbonylé. Cependant aucuns travaux n'ont, pour le moment, été réalisés de façon électrochimique.

3.4.3 Systèmes s'inspirant de la biologie

Les plantes, algues et bactéries photosynthétiques fixent et réduisent le CO_2 grâce à l'eau comme source d'électrons qui réduit l'accepteur terminal NADP^+ (nicotinamide-adénine-dinucléotide-phosphate, forme oxydée) en NADPH (forme réduite). Ce dernier est utilisé pour réduire le CO_2 en sucres ou polysaccharides (cellulose ou amidon) par l'intermédiaire du cycle dit de Calvin (Ziessel, 1983). Actuellement, les catalyseurs idéaux pour la transformation de petites molécules incluant celle du CO_2 sont les métalloenzymes issues de systèmes biologiques. Par exemple, la conversion enzymatique du CO_2 en méthanol a été rapportée dans des matrices sol-gel (Obert et Dave, 1999). Le monoxyde de carbone déshydrogénase (CODH) est une enzyme qui catalyse l'interconversion de CO_2 en CO à température ambiante. Il y a deux types de CODHs. Le premier qui est dérivé des bactéries anaérobies et des archées et qui utilisent l'oxygène sensible aux sites actifs de fer et de nickel. Le second qui provient des bactéries aérobies et des bactéries carboxydotropiques qui se servent des sites actifs du cuivre, molybdène et du fer (Jeoung et Dobbek, 2007). Deux revues de littérature expliquent plus en détail les différents mécanismes qui entrent en jeu (Benson *et al.*, 2009 ; Finn *et al.*, 2012).

3.4.4 Système à base d'azotes sans métaux

La réduction électrochimique catalysée par des complexes métalliques décrit précédemment a conduit presque exclusivement à la production de réactions à deux électrons dont les produits sont du monoxyde de carbone, du formiate et de l'oxalate. La production de produits tels que le méthane ou le méthanol se fait uniquement par des processus à posteriori d'hydrogénation ou de silylation (Finn *et al.*, 2012). L'utilisation de l'ion pyridinium en solution aqueuse permet de catalyser la réduction du CO_2 en méthanol sur des électrodes métalliques et semiconductrices (Bocarsly et Barton Cole, January 29, 2010, US 20100187123A1 ; Keets *et al.*, 2012). Les efficacités faradiques de conversion du CO_2 en méthanol sont de l'ordre de 30 % avec une surtension de 200 mV par rapport au potentiel thermodynamique de la réaction sur le palladium (Seshadri, Lin et Bocarsly, 1994) et de presque 100 % avec une surtension de 300 mV sur le p-GaP (Barton, Rampulla et Bocarsly,

2008). Une étude a également été réalisée sur une électrode nanocomposite de Pt/C-TiO₂ modifiée avec du Pt en présence de pyridine et de CO₂ (de Tacconi *et al.*, 2012). Le mécanisme de catalyse du CO₂ par la pyridine a été étudié sur le platine et à l'aide de simulation et de calculs DFT (Barton Cole *et al.*, 2010). Il a été démontré que la réaction a lieu par l'intermédiaire d'une séquence comprenant six transferts à un électron qui forment au final et de façon sélective du méthanol (Barton Cole *et al.*, 2010) (cf. figure 3.7). La première étape est initiée par un processus de transfert de charge à un électron dans lequel la réduction de l'ion pyridinium donne la formation d'un intermédiaire carbamate. La première évidence de ce chemin réactionnel est la perte d'activité catalytique de l'ion pyridinium lorsque son azote est méthylé alors que la méthylation de n'importe quel autre carbone du cycle ne diminue pas cet effet. Une fois le radical carbamate formé, la réduction par un second électron entraîne la formation de l'acide formique comme premier produit de réaction. La réaction avec deux équivalents supplémentaires de radicaux pyridyles réduits génère la formation de formaldéhyde avec une efficacité faradique proche de 100 %. Deux derniers équivalents de deux radicaux pyridyles réduits produit du méthanol à l'interface (Barton Cole *et al.*, 2010). Bien que ce mécanisme soit dominé par un processus de solution, il est extrêmement sensible à l'aspect de la surface (Barton Cole *et al.*, 2010 ; Barton, Rampulla et Bocarsly, 2008 ; Bocarsly et Barton Cole, January 29, 2010, US 20100187123A1 ; Bocarsly *et al.*, 2012b ; Morris, McGibbon et Bocarsly, 2011 ; Roy *et al.*, 2010 ; Seshadri, Lin et Bocarsly, 1994).

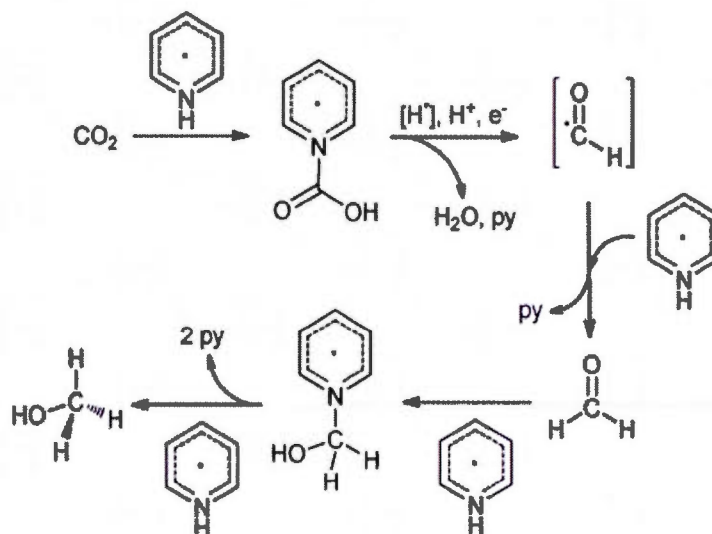


Figure 3.7 Mécanisme proposé par le groupe de Bocarsly pour la réduction du CO₂ catalysée par la pyridine en solution avec une électrode de platine (Barton Cole *et al.*, 2010), reproduit de la référence (Finn *et al.*, 2012).

Dans le même type de molécules hétérocycliques, l'imidazole protoné a montré une bonne activité catalytique pour la conversion du CO₂ en CO ou en formiate en solution aqueuse avec une électrode de pyrite de fer (Bocarsly *et al.*, 2012a ; Bocarsly *et al.*, 2012b). Cependant, dans ce cas, l'alkylation des azotes de la molécule ne détruit pas l'activité catalytique de la molécule alors que la méthylation du carbone en position C2 désactive complètement cet effet. Ces observations indiquent un mécanisme différent faisant intervenir des carbènes suivi de la réaction avec le CO₂ pour former de l'acide carboxylique qui serait ensuite réduit en acide formique en régénérant l'imidazole (cf. figure 3.8).

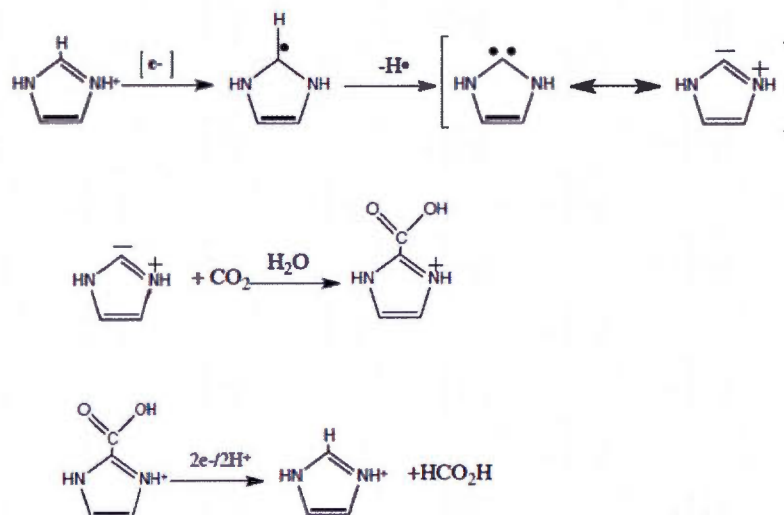


Figure 3.8 Mécanisme proposé par le groupe de Bocarsly pour la réduction du CO_2 catalysée par l'imidazole protonné en solution avec une électrode de fer pyrite, reproduit de la référence (Bocarsly *et al.*, 2012b).

De la même façon, les polymères riches à base d'azotes comme la benzimidazole et la pyridine ont été utilisés et il a été observé qu'ils réagissaient de façon irréversible par carboxylation électrochimique lors de la réduction du CO_2 en milieu acétonitrile contenant 1% d'eau sur du papier fibre de carbone (Smith et Pickup, 2010). Les polymères à base de bipyridine présentent des courants de réduction catalytiques à -1,5 V sous CO_2 mais les produits de réaction n'ont pas été identifiés. Il semblerait que l'immobilisation des hétérocycliques affectent leurs propriétés catalytiques vis-à-vis du CO_2 .

Les molécules enrichies en azote comme les amidines et guanidines encombrées réagissent directement avec le CO_2 en présence d'une certaine humidité pour former un bicarbonate caractérisé par un dimère contenant des liaisons hydrogènes (cf. figure 3.9) (Villiers *et al.*, 2010). Bien qu'aucune étude électrochimique n'ait été encore réalisée dessus, la similitude de ces systèmes avec ceux contenant de la pyridine et des carbènes N-hétérocycliques suggère qu'ils pourraient se comporter comme des organocatalyseurs pour la réduction du CO_2 (Finn *et al.*, 2012).

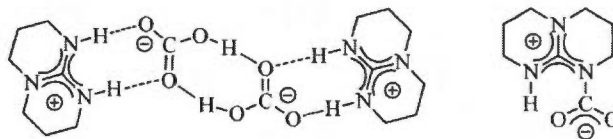


Figure 3.9 Sels de bicarbonate et carboxylate de guanidinium dérivé du CO_2 (Villiers *et al.*, 2010), reproduit de la référence (Finn *et al.*, 2012).

3.5 La réduction photoélectrochimique du CO_2

L'illumination d'une électrode semiconductrice par la lumière visible permet d'effectuer la réduction du CO_2 à un potentiel moins négatif par l'effet photovoltaïque (Taniguchi, 1989). En effet, l'énergie lumineuse cause une diminution apparente de la surtension. Halmann (Halmann, 1978) a été le premier à décrire cette réduction photoélectrochimique du CO_2 avec une électrode de p-GaP en solution aqueuse. Par la suite, des électrodes semiconductrices de p-CdTe, p-Si et p-InP ont permis la formation d'acide formique et de CO (Taniguchi, 1989). Comme pour toute réaction, deux aspects sont à prendre en compte lors de la photoréduction du CO_2 : l'aspect thermodynamique et l'aspect cinétique. Lorsque la paire électron-trou est créée sous l'illumination et sous l'influence du champ électrique présent dans le semiconducteur, l'électron se déplace vers la surface du semiconducteur où il peut être utilisé pour la réduction électrochimique du CO_2 . Cependant, l'électron n'est disponible qu'un très court instant, il faut donc que la réaction se fasse rapidement. La modification de surface, avec des particules métalliques (ex. Cu, Ag et Au) a permis d'obtenir une bonne activité électrocatalytique et d'augmenter l'efficacité de conversion du CO_2 (Hinogami *et al.*, 1998 ; Kaneco *et al.*, 2009). Des nanoparticules sont généralement utilisées afin d'augmenter la surface active de l'électrocatalyseur. Il est important de souligner que ce revêtement de métaux doit être le plus transparent possible au rayonnement solaire afin de ne pas causer une diminution de la quantité d'énergie lumineuse atteignant le semiconducteur, qui est à l'origine de l'énergie électrique requise pour la réduction du CO_2 . La figure 3.10 présente les différents niveaux d'énergie du p-Si lors de la réduction du CO_2 en milieu KHCO_3 (Hinogami *et al.*, 1998). Le potentiel est bien moins

négalif que sur les métaux. Cependant, une étude réalisée au laboratoire par Cottineau *et al.* (Cottineau, Morin et Belanger, 2009), a montré que les niveaux d'énergie du Si ne permettent pas la réduction spontanée du CO_2 et ce, même après la modification de surface. En 2010, une revue de la littérature a été publiée par Roy *et al.* (Roy *et al.*, 2010) dans laquelle plusieurs types d'expériences photochimiques et photoélectrochimiques ont été compilés, selon leur source lumineuse (lampe au mercure, tungstène, xénon, lumière visible et lumière naturelle), le type de semiconducteur (p-GaP, ZnS et TiO_2) et le milieu de réaction. Toutefois, il en ressort que l'efficacité de conversion de l'énergie solaire en énergie chimique reste encore très faible, ce qui explique le faible développement de ces systèmes à l'heure actuelle.

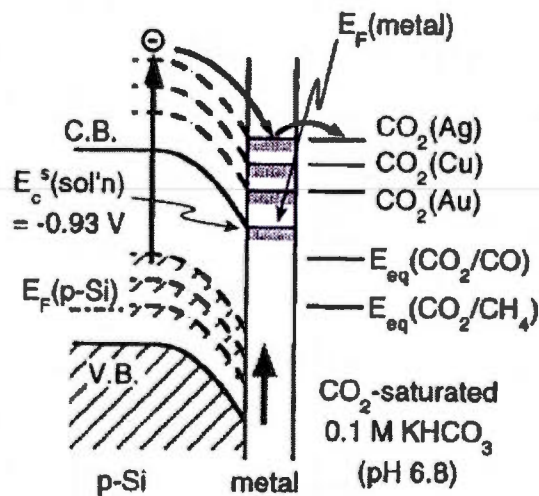


Figure 3.10 Niveaux d'énergie pour le p-Si (Hinogami *et al.*, 1998).

CHAPITRE IV

LA MODIFICATION DE SURFACE PAR ÉLECTROGREFFAGE

4.1 L'électrogreffage

Pendant de nombreuses années, la modification de l'électroactivité des surfaces d'électrodes de carbone s'est surtout limitée à l'oxydation de la surface pour générer des groupements oxygénés qui peuvent, par la suite, adsorber chimiquement ou électrostatiquement les molécules désirées (Bán, Schäfer et Wendt, 1998 ; Barton *et al.*, 1997 ; Chen, Fryling et McCreery, 1995 ; Chen et McCreery, 1996 ; Hernández *et al.*, 1999 ; Mattusch *et al.*, 1989 ; Pan et Jaroniec, 1996 ; Rice et McCreery, 1989 ; Wang et Lin, 1988 ; Wang *et al.*, 1990). Dans le cas de l'électrogreffage, un lien covalent est généré entre les groupes fonctionnels souhaités et la surface de l'électrode (Bélanger et Pinson, 2011).

L'électrogreffage et les réactions électrochimiques impliquent le transfert d'électrons. Cependant, dans certains cas, la formation de la couche greffée se fait de manière spontanée ou sous activation et il n'est pas évident de distinguer le transfert d'électrons dans chacun des mécanismes. La notion de lien covalent entre une couche organique et un métal, par exemple, est souvent associée à la chimisorption. Cette interaction doit être distinguée des interactions faibles dites de physisorption. La présence d'un lien covalent n'est pas évidente à démontrer mais a été prouvée grâce à des techniques expérimentales adaptées et à des calculs théoriques (Bélanger et Pinson, 2011). Des couches très minces ou très épaisses peuvent être obtenues et caractérisées par différentes techniques telles que la spectroscopie infra-rouge (IR), du photoélectron X (XPS pour X-ray photoelectron spectroscopy en anglais), l'ellipsométrie, la microscopie à force atomique (AFM pour Atomic Force Microscopy en anglais), la microscopie à effet tunnel et l'électrochimie. Une revue présentant les différents types d'électrogreffage et leur application est parue en 2011 (Bélanger et Pinson, 2011). Elle

s'organise autour des différents réactifs qui peuvent être utilisés. Cela inclut entre autres les amines, les carboxylates, les alcools, les réactifs de Grignard, les vinyliques, les sels de diazoniums et autres sels d'oniums (ammoniums, phosphoniums, sulfoniums, iodoniums, xénomiums et stiboniums) ainsi que les halogénures. Dans ce chapitre, seul l'électrogreffage par oxydation des amines (Bélanger et Pinson, 2011) et par réduction des sels de diazonium (Bélanger et Pinson, 2011 ; Mahouche-Chergui *et al.*, 2011) avec une attention particulière au greffage de la pyridine (Agullo *et al.*, 2012 ; Agullo, Morin et Belanger, 2011 ; Agullo, Morin et Bélanger, 2012b ; Bayazit *et al.*, 2010 ; Leinonen et Lajunen, 2011 ; Tanaka et Aramata, 1997 ; Yeşildag et Ekinici, 2010) sera abordé.

4.2 Le greffage par oxydation des amines

Dans le cas de l'électrogreffage par oxydation, les seuls matériaux qui peuvent être utilisés sont ceux qui sont relativement résistants à l'oxydation comme le carbone vitreux (Deinhammer *et al.*, 1994), les fibres de carbone (Barbier *et al.*, 1990), les feutres de carbone (Geneste et Moinet, 2005), l'or (Herlem *et al.*, 1997), le platine (Herlem *et al.*, 1997) et le p-Si (Herlem *et al.*, 2000). Les amines aliphatiques sont oxydées sur du carbone, en milieu aprotique, à des potentiels supérieurs à 1 V vs. ECS (Électrode au Calomel Saturée) par un processus irréversible à un électron passant par un cation radical (Adenier *et al.*, 2004). Elles sont de plus en plus difficiles à oxyder selon le nombre d'hydrogènes substitués qu'elles possèdent. Les amines tertiaires sont plus faciles à oxyder que les amines secondaires et ensuite primaires. Le potentiel standard rédox de certaines amines aliphatiques primaires a pu être déterminé par voltampérométrie cyclique. Il a été observé, comme c'est souvent le cas pour les réactions d'électrogreffage, que le courant du pic anodique devient très petit, ou même parfois, disparaît complètement dès le second cycle et sur les cycles suivants (Barbier *et al.*, 1990 ; Deinhammer *et al.*, 1994). Le greffage des amines primaires est très efficace. Par contre, les amines secondaires sont moins réactives et les amines tertiaires ne réagissent pas (surement à cause de l'encombrement stérique) (Deinhammer *et al.*, 1994). En solution aqueuse, des amines aromatiques comme l'acide p-aminobenzènegphosphonique (Li, Wan et Sun, 2004) et dans l'éthanol, des amines comportent un hétérocyclique aromatique (Tanaka et Aramata, 1997) ont également été électrogreffées. L'électrogreffage d'un groupe

amine peut aussi être réalisé par le transfert intramoléculaire du groupe conjugué ferrocène avec le groupe amine et permet d'observer l'électrogreffage à des potentiels moins positifs (0,4 V au lieu de 0,7 V vs. ECS) (Buriez *et al.*, 2008).

La couche organique a été caractérisée avec les différentes techniques énumérées plus haut mais la structure exacte reste à déterminer, notamment en ce qui concerne la présence de multicouches et leur formation. En effet, en fonction des solvants et des conditions opératoires, il est possible d'obtenir une couche très fine ou très épaisse (Bélanger et Pinson, 2011). En ce qui concerne la présence d'un lien covalent, il est certain que la couche organique est fortement attachée à la surface (greffée) car un traitement aux ultrasons ne la fait pas disparaître (Bélanger et Pinson, 2011), les énergies de liaisons déterminées par XPS correspondent à des liens covalents avec la surface (Bélanger et Pinson, 2011) et que des tests mécaniques ont même pu être réalisés sur certaines d'entre elles (Barbier *et al.*, 1990).

Le mécanisme de greffage est présenté à la figure 4.1. Il implique l'oxydation du groupement amine dans un processus à un électron et la formation d'un radical cation (Adenier *et al.*, 2004). Ce radical cation va libérer un proton en position α du groupement amine pour donner un radical neutre aminyle. Le déplacement de l'hydrogène va permettre au radical de réagir avec la surface et de créer une liaison covalente entre l'azote de l'amine de départ et le substrat. Il faut éviter toute protonation de l'amine afin de favoriser l'oxydation en minimisant le déficit d'électrons sur la molécule (Deinhammer *et al.*, 1994). Le mécanisme donnant des multicouches n'a pas encore été clairement établi.

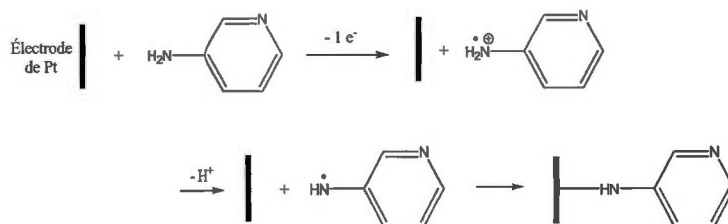


Figure 4.1 Réaction de greffage de la 3-aminopyridine avec un substrat de platine (Adenier *et al.*, 2004 ; Deinhammer *et al.*, 1994).

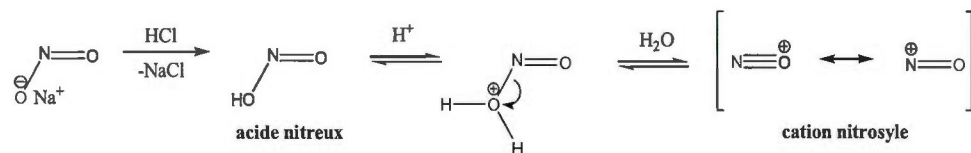
Le greffage de molécules simples d'amines aliphatiques mais aussi de molécules d'amines substituées, d'acides aminés, d'amines benzyliques et d'amines aromatiques a été rapporté dans différents électrolytes (solvants organiques, solutions aqueuses et liquides ioniques) sur différents types de substrats (carbone, or, platine et p-Si) (Bélanger et Pinson, 2011). Les différentes surfaces modifiées avec de l'azote peuvent ensuite être utilisées pour des analyses chimiques, pour attacher des biomolécules ou au contraire prévenir leur adsorption, pour de la catalyse et l'électrocatalyse (Bélanger et Pinson, 2011). Par exemple, le cas du greffage de la 4-aminopyridine et de la 4-aminoéthylepyridine en oxydation a permis de créer un lien entre un complexe de tétraphénylporphyrine de cobalt (Co(II)TPP) et une surface de carbone vitreux. Dans ce cas l'azote du groupe pyridyle est coordonné comme un cinquième ligand du Co(II)TPP en étant perpendiculaire à un plan de porphyrine. Cette électrode modifiée est capable de réduire le CO_2 en CO à un potentiel de -1,1 V vs. ECS dans une solution tampon de phosphate à pH 6,3 avec une efficacité de 60 % alors que quand le groupe Co(II)TPP est physiquement attaché, la réaction n'a pas lieu. De plus, il semblerait que dans le cas de l'immobilisation du complexe, le groupe Co(II)TPP est transformé en HCo(II)TPP à des potentiels proches de l'évolution d'hydrogène alors que lorsque le groupe est physisorbé, l'hydrogénation ne se fait pas (Tanaka et Aramata, 1997). Une autre façon d'attacher une molécule à partir d'une amine est de former le sel de diazonium correspondant et ensuite de le réduire à la surface d'une électrode.

4.3 Le greffage par réduction des sels de diazonium

4.3.1 Formation et stabilité des sels de diazoniums

Les sels de diazonium aromatiques (ArN_2^+X^-) sont très utilisés pour la production des colorants (Zollinger, 2004). Ce sont toutefois des composés reconnus pour être explosifs et être à l'origine de plusieurs accidents mortels. Il est donc recommandé d'utiliser des sels de tétrafluoroborate qui, sous l'effet de la chaleur, n'explosent pas mais donnent des dérivés fluorés ArF selon la réaction de Balz-Schiemann (Bélanger et Pinson, 2011). Les sels de diazonium sont formés par réaction de l'amine correspondante et du nitrite de sodium (NaNO_2) en milieu acide ou du nitrite de tert-butyle ($((\text{CH}_3)_3\text{CONO})$) en milieu organique. Le mécanisme de formation du cation nitrosyle et du cation diazonium en milieu aqueux est présenté à la figure 4.2. Dans une première étape, le nitrite de sodium réagit en milieu acide pour former l'acide nitreux qui se décompose en cation nitrosyle (K. Peter C. Vollhardt et Neil E. Schore, 2004). Ce cation peut ensuite se décomposer en monoxyde d'azote. C'est pourquoi il est important que la solution de nitrite de sodium, si elle est faite dans de l'acide, soit fraîchement préparée lors de son utilisation. La seconde étape est la réaction de diazotation qui a lieu par l'action du cation nitrosyle sur l'amine primaire. Cela conduit à la formation d'un sel de N-nitrosammonium qui se déprotone pour former une N-nitrosamine primaire. Ensuite, cette dernière se réarrange par tautomérisation en un diazohydroxyde, qui subit une protonation puis une perte d'eau pour donner le sel de diazonium correspondant (K. Peter C. Vollhardt et Neil E. Schore, 2004). La formation du sel de diazonium est plus ou moins rapide selon le type de molécules, le solvant et la température. Par exemple, la formation du cation 3-diazopyridinium en solution aqueuse est instantanée (Agullo *et al.*, 2012) alors que celle du cation 4-nitrophényle diazonium nécessite une dizaine de minutes dans l'acétonitrile (Baranton et Bélanger, 2008) à température ambiante. Plus la température augmente et plus la cinétique de formation est rapide. À titre indicatif, la constante de vitesse de formation du cation 3-diazopyridinium en solution aqueuse passe de $116 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Kalatzis et Papadopoulos, 1981) à $550 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Agullo *et al.*, 2012) lorsque la température augmente de 2 à 22 °C.

Formation de l'acide nitreux et du cation nitrosyle



Réaction du cation nitrosyle avec une amine primaire

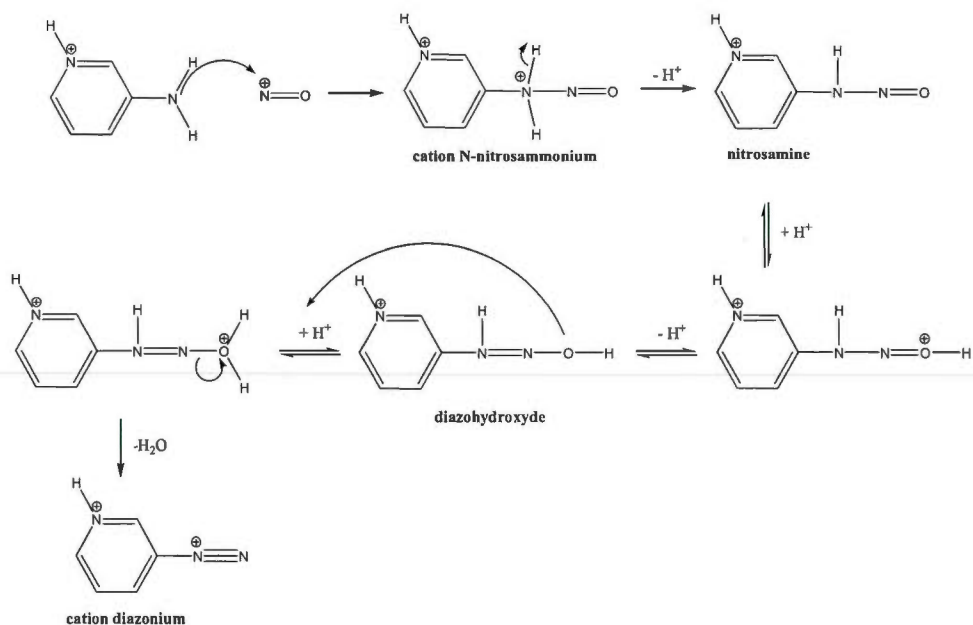


Figure 4.2 Mécanisme de formation du cation nitrosyle et du cation diazonium à partir de la 3-aminopyridine.

Lorsqu'ils sont formés à partir d'une amine aromatique, les sels de diazonium sont relativement stables contrairement à ceux issus des amines aliphatiques. C'est pourquoi, ce sont les diazoniums aromatiques qui sont presque exclusivement utilisés pour l'électrogreffage. Ils sont relativement stables en milieu acide mais leur stabilité diminue à mesure que le pH augmente à partir d'une valeur de 2-3. À pH neutre et basique, ils donnent

des diazohydroxydes et des diazoates. Les diazohydroxydes (Ar-N=N-OH) sont rapidement transformées en diazoates (Ar-N=N-O^-) même à pH neutre. La réactivité des sels de diazonium aromatique et notamment la perte de N_2 accompagnée de la formation d'un radical aryle Ar^\bullet ou d'un cation Ar^+ a été étudiée par différentes techniques comme le piégeage chimique (Chaudhuri *et al.*, 1993), la chromatographie en phase liquide à haute performance (Chaudhuri *et al.*, 1993 ; Garcia-Meijide, Bravo-Diaz et Romsted, 1998), des mesures électrochimiques en milieu aqueux (Romero-Nieto *et al.*, 2000), la spectroscopie UV en milieu aqueux (Agullo *et al.*, 2012 ; Garcia-Meijide, Bravo-Diaz et Romsted, 1998) et organique (Baranton et Bélanger, 2008), des mesures de la quantité d'azote formé (Crossley, Kienle et Benbrook, 1940) et de la spectroscopie RMN en milieu organique (Baranton et Bélanger, 2008) et aqueux (Agullo *et al.*, 2012). Il en ressort que le diazonium peut s'hydrolyser (Garcia-Meijide, Bravo-Diaz et Romsted, 1998 ; Pazo-Llorente *et al.*, 1999 ; Romero-Nieto *et al.*, 2000), réagir avec une forme hydrolysée ou avec l'amine de départ ou avec un autre cation diazonium (Baranton et Bélanger, 2008 ; Kaupp, Herrmann et Schmeyers, 2002 ; Wistar et Bartlett, 1941) ou même en milieu acide chlorhydrique former des composés chlorés (Agullo *et al.*, 2012 ; Romero-Nieto *et al.*, 2000). Les conditions opératoires comme la température, le temps de diazotation, la stoechiométrie de la réaction et le milieu réactionnel sont donc des paramètres qui ne doivent pas être négligés lors de ce type de réaction.

Dans le cas de l'électrogreffage, c'est la formation d'un radical de façon homolytique (Galli, 1988 ; Romero-Nieto *et al.*, 2000) qui va être intéressante pour attacher des molécules à la surface de différents matériaux (Bélanger et Pinson, 2011 ; Mahouche-Chergui *et al.*, 2011). La formation de ce radical peut être induite de plusieurs manières (Mahouche-Chergui *et al.*, 2011) : spontanément (Toupin et Bélanger, 2008), par rayonnements UV (Pan *et al.*, 2010) ou micro-ondes (Liu *et al.*, 2007), par ultrasons (Mangeney *et al.*, 2008), par traitement thermique (Bahr et Tour, 2001) ou par électrochimie (Delamar *et al.*, 1992). C'est ce dernier cas qui nous intéresse et qui sera développé tout au long de ce chapitre.

4.3.2 Électroréduction des sels de diazoniums aromatiques

La réduction électrochimique des sels de diazonium génère le radical correspondant à la surface de l'électrode et la formation d'un lien covalent entre la molécule aromatique et le substrat comme le montre la figure 4.3. Lors de la voltampérométrie cyclique, le courant du pic cathodique devient très petit ou même parfois disparaît complètement dès le second cycle et sur les cycles suivants. Cela traduit la formation d'une couche organique à la surface de l'électrode.

Tous les sels de diazonium ne sont pas forcément isolables ni commercialement disponibles. C'est pour ce type de cas, afin d'éviter les étapes d'isolation et de purification, que la méthode de formation *in situ* a été envisagée. Elle consiste à générer le sel de diazonium directement dans la cellule électrochimique et à y ajouter le substrat à modifier par électrogreffage. Cette méthode est très versatile car elle peut être utilisée sur de nombreux substrats (carbone (Ceccato *et al.*, 2010 ; Corgier, Marquette et Blum, 2005 ; Lehr, Williamson et Downard, 2011 ; Leroux *et al.*, 2011 ; Morita, Yamaguchi et Teramae, 2004), métaux (Adenier *et al.*, 2001 ; Benedetto *et al.*, 2008 ; Ceccato *et al.*, 2011 ; Chamoulaud et Bélanger, 2007 ; Combellas *et al.*, 2005 ; Laforgue, Addou et Bélanger, 2005 ; Shewchuk et McDermott, 2009) et semiconducteurs (Charlier *et al.*, 2008 ; Flavel *et al.*, 2010 ; Pinson et Podvorica, 2005 ; Rappich *et al.*, 2006 ; Stewart *et al.*, 2003)) et dans différents milieux (solution aqueuse (Agullo *et al.*, 2012 ; Baranton et Bélanger, 2005 ; Bayazit *et al.*, 2010 ; Leinonen et Lajunen, 2011), solvant organique (Baranton et Bélanger, 2008 ; Cline *et al.*, 2009 ; D'Amours et Bélanger, 2003 ; Liu et McCreery, 1995 ; Saby *et al.*, 1997) et liquides ioniques (Actis *et al.*, 2008 ; Ghilane *et al.*, 2008 ; Liang *et al.*, 2006)).

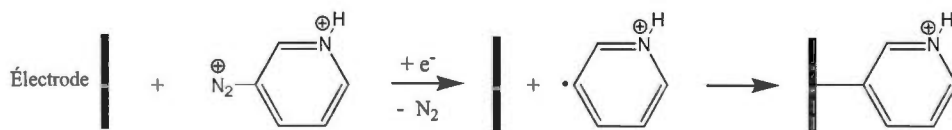


Figure 4.3 Réaction d'électrogreffage par réduction des sels de diazonium.

Les diazoniums aromatiques qui sont utilisés pour l'électrogreffage sont souvent formés à partir de l'aniline substituée en position para avec un groupe variant selon l'application visée. Plusieurs groupes phényles substitués ont été immobilisés sur du carbone (Baranton et Bélanger, 2005, 2008 ; Breton et Bélanger, 2008 ; Brooksby et Downard, 2004 ; Cline *et al.*, 2009 ; D'Amours et Bélanger, 2003 ; Saby *et al.*, 1997) ou sur des électrodes d'or (Laforgue, Addou et Bélanger, 2005 ; Shewchuk et McDermott, 2009) et leurs applications sont riches et variées comme le montrent deux revues publiées en 2011 (Bélanger et Pinson, 2011 ; Mahouche-Chergui *et al.*, 2011). Ils sont notamment employés dans les capteurs chimiques et biochimiques (Gooding, 2008), la catalyse (Marwan, Addou et Bélanger, 2005), le stockage d'énergie (Pognon *et al.*, 2011) la stabilisation de surface (Combellas *et al.*, 2005), la formation de matériaux composites (Mahouche-Chergui *et al.*, 2011) ou pour la microélectronique (Aswal *et al.*, 2009).

Comme dans le cas de l'électrogreffage par oxydation des amines, le premier argument pour démontrer la présence d'un lien entre la surface et la couche organique est la stabilité de la couche immobilisée. Ces couches sont stables au minimum six mois et résistent aux traitements par ultrasons après le premier rinçage dans différents solvants. Les analyses thermogravimétriques (ATG), XPS, mécaniques à l'aide de l'AFM, les cyclages électrochimiques, l'irradiation par des rayons X de faible intensité, la spectroscopie Raman *in situ*, la spectrométrie de masse à ionisation secondaire de temps de vol (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS) en anglais) et les calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (density functional theory (DFT) en anglais) font partie des techniques utilisées pour démontrer et caractériser ce type de liaison (Bélanger et Pinson, 2011). Le premier rinçage permet d'éliminer les espèces formées en solution qui se sont déposées ou physisorbées à la surface. L'énergie de ce lien est très variable selon le substrat. Elle est très forte sur les bords des plaques de graphites (donc également sur le carbone vitreux) et les nanotubes de carbone. Par contre, elle est un peu plus faible sur le plan de base du graphite pyrolytique fortement ordonné (Highly Ordered Pyrolytic Graphite (HOPG) en anglais) et sur l'or.

L'épaisseur des couches greffées varie fortement en fonction des conditions opératoires allant de la monocouche à la multicouche. Les films peuvent être caractérisés par la concentration de surface des groupes directement attachés à la surface ou taux de recouvrement (Γ_{surface}), la concentration totale de molécules actives (Γ_{volume}) et l'épaisseur de la couche (e). Une première façon de contrôler l'épaisseur est de suivre la charge consommée pendant l'électrogreffage (Allongue *et al.*, 2003), cela revient à fixer le temps et le potentiel appliqué lors de la réduction du sels de diazonium (Agullo, Morin et Bélanger, 2012b ; Baranton et Bélanger, 2005). Dans le cas de surfaces très planes ou de couches importantes, il est possible d'utiliser l'AFM, l'ellipsométrie et l'IR pour déterminer l'épaisseur de la couche greffée. Dans le cas d'une monocouche de molécules greffées, le taux de recouvrement Γ_{surface} est en général plus faible qu'une monocouche compacte et l'épaisseur est de l'ordre de la taille d'une molécule. Lorsque les paramètres qui contrôlent l'épaisseur du film augmentent, elle peut atteindre 20 nm sur le carbone vitreux (Kariuki et McDermott, 2001) et même jusqu'à quelques micromètres sur le cuivre et le fer (Adenier *et al.*, 2006).

Un mécanisme de formation de multicouches a été proposé sur le carbone et les métaux (cf. figure 4.4) (Doppelt *et al.*, 2007) et un autre sur le silicium (Henry De Villeneuve *et al.*, 1997). Sur la figure 4.4, il apparaît que les radicaux aryles réagissent avec la surface d'une part, et d'autre part avec les groupes phényles déjà greffés. Le cation diazonium peut également réagir avec la surface ou les molécules déjà immobilisées et créer des ponts azo. La structure des multicouches semble donc être désorganisée. Dans certains cas, le processus peut être auto-limitant (Brooksby et Downard, 2004 ; Laforgue, Addou et Bélanger, 2005), l'électron ne peut plus passer à travers la couche pour réduire un nouveau cation diazonium et au même moment la réaction chimique purement catalytique devient insuffisante (Brooksby et Downard, 2005).

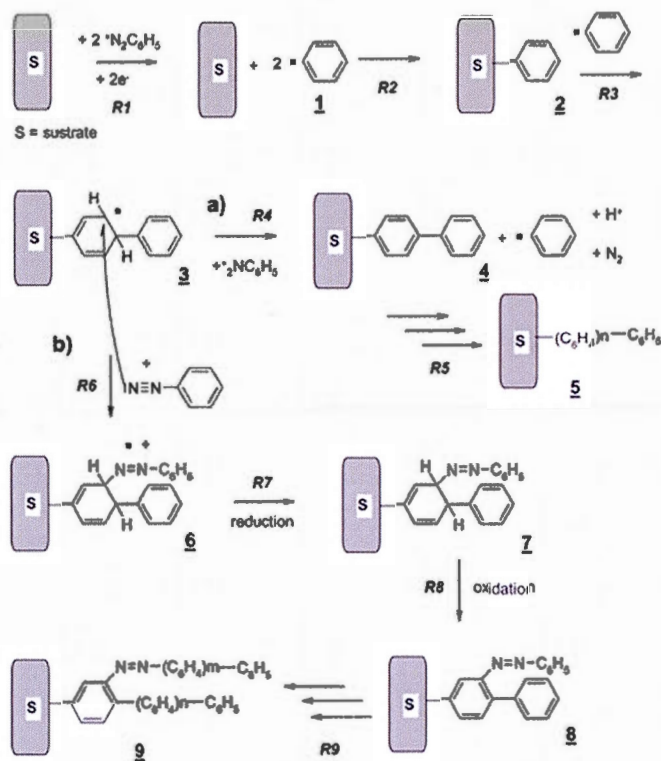


Figure 4.4 Mécanisme de formation de multicouches, reproduit de la référence (Doppelt *et al.*, 2007).

Avec les techniques énumérées précédemment, une autre façon de caractériser la couche greffée est d'estimer son effet bloquant à l'aide d'un couple rédox électroactif. Dans le cas d'une couche très bloquante, la disparition complète du signal électrochimique du couple rédox peut être observée (Saby *et al.*, 1997). Des mesures de conductivité peuvent également être réalisées afin d'estimer le transfert d'électron (McCreery *et al.*, 2004). Dans le cas où molécules greffées sont toujours électroactives après le greffage et que le film est mince ou de l'ordre d'une monocouche, il est possible d'estimer la concentration totale de molécules (Γ_{volume}) en intégrant son pic de réduction ou d'oxydation (Brooksby et Downard, 2004).

Dans certains cas, il peut être intéressant de ne fonctionnaliser que certaines parties du matériau en créant des modèles par exemple pour le développement des capteurs chimiques ou des applications en microélectronique (Bélanger et Pinson, 2011). Pour cela, des tampons encreurs (Garrett *et al.*, 2007) ont été employés, des masques à base de billes de polystyrène (Corgier et Bélanger, 2010) ont été développés, la réduction des nitrates en nitrites pour générer le cation diazonium localement (Shul *et al.*, 2012) ainsi que le dopage local de semiconducteurs (Charlier *et al.*, 2008) ont été envisagés et des techniques comme la microscopie électrochimique à balayage (SECM pour Scanning Electrochemical Microscopy en anglais) (Cougnon *et al.*, 2009) ont été utilisées.

4.3.3 Greffage de la pyridine à partir des sels de diazopyridinium

La pyridine a été greffée de façon chimique sur des nanotubes de carbone monoparois (SWCNTs pour Single Walled Carbon Nanotubes en anglais) par réaction avec des cations 4-diazopyridinium générés *in situ* (Bayazit *et al.*, 2010). Le cation 4-diazopyridinium a été formé à partir de la 4-aminopyridine et du nitrite de sodium (NaNO_2) dans une solution d'acide chlorhydrique à 0 °C sous agitation pendant 30 min. Après avoir été dispersés dans du N,N-diméthyleformamide (DMF) à l'aide d'un bain à ultrasons, les nanotubes sont ajoutés goutte à goutte à la solution. Le mélange est conservé à 0 °C et agité pendant 4 heures, puis gardé à température et agité pendant 15 heures supplémentaires. L'emplacement et la distribution de la pyridine sur les nanotubes ont pu être déterminés par AFM grâce à l'interaction entre l'ion pyridinium et des colloïdes d'or chargés négativement. Les nanotubes fonctionnalisés ont ensuite été utilisés comme gel pour former un polyélectrolyte d'acide polyacrylique sensible au pH. Le lien hydrogène entre les groupements pyridine sur les nanotubes et ceux de l'acide carboxylique du polymère permettent de maintenir le réseau et de stabiliser la formation d'un hydrogel de nanotubes de carbone et d'acide polyacrylique (Bayazit *et al.*, 2010). L'utilisation d'une température relativement basse permet de diminuer la cinétique d'hydrolyse du cation 4-diazopyridinium qui est extrêmement rapide (Kalatzis, 1967a). D'autres précurseurs ont été utilisés pour immobiliser la pyridine sur des SWCNTs mais à température ambiante (Leinonen et Lajunen, 2011). L'étude de la réactivité de la 3-aminopyridine, 2-aminopyridine and 2-amino-3-méthylepyridine pour la fonctionnalisation

des nanotubes de carbone à partir des sels de diazonium a révélé que seule la 3-aminopyridine était active. La formation du cation 3-diazopyridinium a été réalisée à partir de la réaction de NaNO_2 et de 3-aminopyridine pendant une minute dans une solution d'acide acétique entraînant un dégagement rapide de N_2 . Un récipient ouvert a été utilisé car la réaction est exothermique. L'évolution de N_2 cesse après une minute de réaction indiquant que la réaction de dédiazotation donnant le radical pyridinium est terminée. Ces observations confirment les résultats obtenus sur la formation rapide du cation 3-diazopyridinium dans des conditions similaires (Agullo *et al.*, 2012). L'absence de greffage pour la 2-aminopyridine et la 2-amino-3-méthylepyridine peut s'expliquer par la déstabilisation de l'atome d'azote du cycle pyridine qui est plus importante pour les positions 2 (et 4) que pour la position 3.

En ce qui concerne le greffage électrochimique, le carbone vitreux a été modifié avec de la pyridine en milieu organique à 0 °C (Yeşildag et Ekinici, 2010) et en milieu acide à température ambiante (Agullo *et al.*, 2012 ; Agullo, Morin et Bélanger, 2011 ; Agullo, Morin et Bélanger, 2012b). Dans le premier cas, la 3-aminopyridine a d'abord été dissoute dans de l'acide fluoroborique (HBF_4) et refroidie à 0 °C. Puis, une solution de nitrite de butyle ($\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$) dans l'acétonitrile a été ajoutée lentement en petites quantités à la solution contenant l'amine. Le mélange a été laissé à réagir pendant 5 min. avant d'introduire l'électrode de carbone vitreux et d'effectuer la réduction électrochimique du cation 3-diazopyridinium (Yeşildag et Ekinici, 2010). Dans le second cas, le cation 3-diazopyridinium a été généré par ajout de NaNO_2 dans une solution de HCl 0,5 M contenant de la 3-aminopyridine sous agitation magnétique. Après une minute de réaction, l'électrode de carbone vitreux est immergée dans la solution contenant le cation diazonium (Agullo, Morin et Bélanger, 2012b). Dans les deux cas, la concentration de surface en groupement pyridine et les propriétés bloquantes de la couche greffée ont été étudiées et sont comparées dans l'article de la référence (Agullo, Morin et Bélanger, 2012b).

La pyridine a ensuite été utilisée avec succès pour former un complexe de ruthénium attaché de manière covalente avec la surface (Yeşildag et Ekinici, 2010). D'autres complexes métalliques à base de ruthénium contenant un groupement pyridine ont été immobilisés mais à partir de sels de diazonium contenant déjà le complexe au complet. Par exemple, différents complexes de ruthénium ont été immobilisés, à partir du bis(2,2'-bipyridyl)(4'-(4-

aminophényle)-2,2'-bipyridyl)ruthénium(II), $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{apb})]^{2+}$ et de nitrite de sodium sur du carbone vitreux (Piper *et al.*, 2011) ou à partir d'autres sels de diazonium sur du graphite (Geneste, Moinet et Jezequel, 2002), des nanotubes de carbone (Jousselme *et al.*, 2008), du diamant dopé au bore (Agnès *et al.*, 2009).

CHAPITRE V

PRÉSENTATION DES RÉSULTATS

Ce chapitre est consacré à l'introduction des différentes sections du chapitre VI. Il explique les objectifs et les principales conclusions qui ont mené au cheminement de cette thèse. Les résumés de chaque section du chapitre VI, mis en relation les uns avec les autres, permettront de bien comprendre la démarche scientifique entreprise lors de ce travail de doctorat. Un tableau définissant les différentes contributions de chacun des auteurs dans les différents manuscrits (publiés ou en cours de publication) est également fourni. Les modes et les conditions opératoires développés pour les expériences décrites dans les différentes sections sont détaillés dans leur partie expérimentale respective. Il faut noter que les versions des sections 6.1, 6.2 et 6.3 du chapitre VI peuvent différer très légèrement des versions publiées, car dans certains cas des corrections mineures ont été apportées.

5.1 Étude de l'immobilisation de la pyridine par réduction électrochimique des sels de diazonium

La pyridine est une molécule qui a montré des propriétés intéressantes notamment pour la complexation des métaux et la réduction du CO_2 . Une façon de maximiser le transfert d'électron entre l'électrode et cette molécule est de l'immobiliser à la surface d'une électrode. La méthode qui a été privilégiée est la réduction des sels de diazonium générés *in situ*. Afin de déterminer les meilleures conditions de greffage, le carbone vitreux a été employé comme électrode. Le choix s'est porté sur un matériau carboné car c'est un substrat peu cher, facile d'utilisation et dont la chimie de surface est relativement bien connue. L'étude s'est déroulée en deux parties, la première consacrée à la formation du sel de diazopyridinium et sa stabilité dans les conditions opératoires utilisées pour la réduction électrochimique (sections 6.1 et

6.3) et la deuxième sur l'influence des différents paramètres employés lors du greffage (sections 6.2 et 6.3). Une combinaison de certains résultats relatifs à ces deux parties est proposée dans le compte rendu de conférence. La discussion étant plus détaillée dans les sections 6.1 et 6.2, il sera présenté uniquement en tant que « matériel supplémentaire ».

5.1.1 Formation et la réactivité du cation 3-diazopyridinium et de son influence sur son électrogreffage par réduction sur le carbone vitreux

Auteurs : Julia Agullo, Sylvain Canesi, Frank Schaper, Mario Morin et Daniel Bélanger

Titre : Formation and reactivity of 3-diazopyridinium cations and influence on their reductive electrografting on glassy carbon

Journal : Langmuir 2012, 28 (10), 4889-4895

Dans cette section, la formation et la stabilité du cation 3-diazopyridinium dans les conditions utilisées pour la réduction électrochimique ont été étudiées par des techniques spectroscopiques et électrochimiques. L'analyse des résultats de spectroscopie UV couplée avec la méthode du flux stoppé a permis d'établir que la réaction de diazotation de la 3-aminopyridine avec du nitrite de sodium en milieu acide avait une cinétique du deuxième ordre extrêmement rapide à température ambiante. De plus, il a été prouvé par RMN que le cation 3-diazopyridinium formé était relativement instable et qu'il se décomposait en 3-hydroxypyridine avec une cinétique du premier ordre. Une étude sur l'influence du temps de la réaction de diazotation avant le greffage par réduction du sel de diazonium a révélé qu'une augmentation du temps de réaction de diazotation entraînait une diminution de l'efficacité du greffage. Des techniques comme la spectroscopie d'impédance électrochimique et l'XPS ont été utilisées pour confirmer la présence la couche greffée et la caractériser. Ces résultats ont permis de déterminer les conditions de diazotation adaptées au greffage de la pyridine par réduction des sels de diazonium.

5.1.2 Modification d'électrode de carbone vitreux par électrogreffage des cations 3-diazopyridinium générés *in situ*

Auteurs : Julia Agullo, Mario Morin et Daniel Bélanger

Titre : Modification of glassy carbon electrode by electrografting of *in situ* generated 3-diazopyridinium cations

Journal : J. Electrochem. Soc. 2012, 159 (9), H758-H764

Dans cette section, l'influence des différents paramètres sur le greffage de la pyridine par réduction des sels de 3-diazopyridinium générés *in situ* sur du carbone vitreux a été étudiée. En s'appuyant sur les résultats de la section 6.1 sur la stabilité du diazonium, un temps de réaction de diazotation de 1 min. a été choisi. L'effet de la concentration des réactifs de départ (3-aminopyridine et nitrite de sodium) et les conditions de greffage comme le temps et le potentiel employés pour la réduction électrochimique du cation 3-diazopyridinium sur les propriétés bloquantes et l'efficacité du greffage ont été analysés. Il en ressort que plus la concentration en amine ou le potentiel cathodique ou le temps de réduction appliqué est important et plus élevés sont les propriétés bloquantes et le taux de recouvrement en molécules de la couche greffée. Par contre, si la quantité de nitrite de sodium est supérieure à celle de l'amine, une baisse d'efficacité du greffage est observée. La valeur du pK_a apparent de la pyridine immobilisée a été estimée à 5, ce qui est proche de celle du couple pyridine/pyridinium en solution.

5.1.3 Modification de carbone vitreux avec de la pyridine

Auteurs : Julia Agullo, Mario Morin et Daniel Bélanger

Titre : Modification of glassy carbon electrode with pyridine

Journal : ECS Trans. 2011, 35 (36), 19-26

Ce compte rendu de conférence a été écrit à partir des résultats présentés lors d'une conférence orale dans le cadre du 219^{ème} congrès de l'ECS qui a eu lieu à Montréal entre 1^{er} et le 6 mai 2011. Il présente des voltampérogrammes cycliques et les graphiques associés sur l'influence du temps de réaction de diazotation de la 3-aminopyridine en présence de nitrite de sodium et de la concentration en nitrite de sodium sur le greffage pour des concentrations en 3-aminopyridine de 1 mM. Dans les sections 6.1 et 6.2, les voltampérogrammes cycliques et les graphiques correspondent à une concentration de 5 mM en 3-aminopyridine. Les spectres UV obtenus lors de la formation et la décomposition du cation 3-diazopyridinium pour 2 équivalents en nitrite de sodium ont été analysés avec les résultats obtenus au moment de la publication du compte rendu de conférence. Dans la section 6.1, un spectre similaire a été publié pour 1 équivalent en nitrite de sodium et l'interprétation a été revue en s'appuyant sur de nouvelles techniques de caractérisation.

5.2 Étude de la réduction de la pyridine ainsi que de ces dérivés aminés et méthylés pour la réduction du CO₂

L'ion pyridinium et certains de ses dérivés en solution ou immobilisés ont montré une très grande activité catalytique pour la réduction du CO₂ sur plusieurs électrodes. Un mécanisme a été proposé dans la littérature en solution aqueuse sur une électrode de platine pour l'ion pyridinium. En s'appuyant sur ces résultats, la réduction électrochimique de l'ion pyridinium et de certains de ses dérivés aminés et méthylés en solution a été étudiée avec une électrode platine (section 6.4) et une électrode de carbone vitreux (section 6.5) en absence et en présence de CO₂. Les ions pyridinium et N-méthylepyridinium ont ensuite été immobilisés par réduction des sels de diazonium en utilisant les résultats des sections 6.1 et 6.2. L'effet de cette immobilisation sur leur réduction électrochimique a ensuite été analysé en absence et en

présence de CO_2 et comparé avec les résultats de la section 6.5 (section 6.6). La pyridine a également été immobilisée par oxydation des amines sur du platine (section 6.4) et sur du carbone vitreux (section 6.6) et son comportement électrochimique étudié en absence et en présence de CO_2 .

5.2.1 Réduction du CO_2 à une électrode de platine en présence de pyridine et de ses dérivés aminés et méthylés en solution et de pyridine immobilisée à la surface de l'électrode

Dans cette section, les expériences de voltampérométrie cyclique réalisées sur le platine ont montré que l'ion pyridinium et ses dérivés substitués avec le groupement amine sont électroactifs dans une solution dont le pH est inférieur à leur pK_a . La position du groupement amine sur le cycle aromatique permet de moduler les valeurs de potentiel de réduction. Plus la valeur du pK_a de la molécule est élevée, plus la valeur du potentiel de réduction est négative. En présence des ions pyridinium, 2-aminopyridinium et 3-aminopyridinium, les valeurs de courant de réduction du CO_2 augmentent. Cet effet est attribué à l'interaction entre le radical pyridinium (ou de ses dérivés) et le CO_2 . Le phénomène est plus marqué pour les dérivés avec le groupement amine en position ortho ou méta que pour la pyridine. Aucun effet n'a été observé lorsque la pyridine est substituée avec une amine en position para. Lorsque l'azote du cycle pyridine est bloqué avec un groupement méthyle, l'effet catalytique pour la réduction du CO_2 disparaît. Par contre, dans le cas de l'ion N-méthyle-3-aminopyridinium, le groupement amine semble avoir un effet positif sur la réduction du CO_2 . Des spectres RMN du $^{13}\text{CO}_2$ et l'analyse de produits de réaction pourraient permettre de déterminer le type d'interactions entrant en jeu. Lorsque la pyridine a été immobilisée par oxydation de la 3-aminopyridine, aucun signal électrochimique n'a été détecté en absence ni en présence de CO_2 . Il semblerait que la surface joue un rôle primordial et que certaines conditions soient requises pour permettre la réduction de la pyridine, en particulier lorsqu'elle est immobilisée.

5.2.2 Réduction de cations à base de pyridine sur une électrode de carbone vitreux pour une application à la réduction du CO₂

Auteurs : Julia Agullo, Mario Morin et Daniel Bélanger

Titre : Pyridine based cations reduction at glassy carbon electrode for CO₂ reduction application

Journal : manuscrit en préparation

La réduction de l'ion pyridinium et de ses dérivés en absence et en présence de CO₂ à une électrode de platine a permis d'étudier les différentes molécules et mieux comprendre les mécanismes entrant en jeu. Il a été remarqué que la surface jouait un rôle crucial pour la réduction électrochimique de ce type de molécules. Il serait intéressant de savoir dans quelle mesure la surface affecte leur réduction. Afin d'approfondir cette question, des expériences similaires à celle sur le platine ont été réalisées sur une électrode de carbone vitreux. L'influence de la méthylation de l'azote de la pyridine, de la présence d'un groupement hydroxyle et de la substitution de groupements amino sur différentes positions du cycle de la pyridine ainsi que l'effet de la concentration en pyridine, de la vitesse balayage et du pH de la solution ont été analysés par voltampérométrie cyclique en absence et en présence de CO₂. La présence d'un pic de réduction de l'ion pyridinium et de ses dérivés a été constatée à un potentiel d'environ -1,5 V sauf pour l'ion 2-aminopyridinium dont la valeur est de -1,8 V vs. Ag/AgCl. En présence de CO₂ dans une solution contenant les cations à base de pyridine, une augmentation du courant a été remarquée pour toutes les molécules. L'ordre des cations pour cette augmentation est le suivant : N-méthylepyridinium < pyridinium ≤ 3-hydroxypyridinium < 2-aminopyridinium ≤ 3-aminopyridinium < N-méthyle-3-aminopyridinium < 3-diméthyle-aminopyridinium. Il a été observé que lorsque la réduction des protons est en compétition avec celle des cations à base de pyridine étudiés ou lorsque la vitesse de balayage augmente, l'effet catalytique diminue. Les comportements des dérivés méthylés de la pyridine sur le carbone vitreux s'opposent à ceux rapportés pour une électrode de platine. Ces résultats indiquent que le mécanisme de réduction du CO₂ est différent sur les deux électrodes et suggèrent un mécanisme faisant intervenir des espèces carbènes pyridinium sur le carbone vitreux. Une analyse des produits de réaction à l'aide de la RMN

^1H et $^{13}\text{CO}_2$ ainsi que de la spectrométrie de masse pourraient permettre de valider cette hypothèse.

5.2.3 Étude de l'activité électrochimique d'une électrode de carbone vitreux modifiée avec de la pyridine

L'idée de départ est d'immobiliser la pyridine à la surface de l'électrode de carbone vitreux afin de maximiser le transfert d'électrons entre le catalyseur et le CO_2 . Ceci permet également de s'affranchir de l'ajout de pyridine à une solution pour effectuer la réduction du CO_2 . En se basant sur les résultats des sections 6.1, 6.2 et 6.5, les ions pyridinium et N-méthylepyridinium ont été immobilisés par réduction des sels de diazonium. L'oxydation des amines a également été employée pour greffer la pyridine et les résultats ont été comparés à ceux obtenus sur le platine (section 6.4). Alors que la pyridine immobilisée sur le platine s'était révélée complètement inactive, son pic de réduction est visible sur le carbone vitreux. Ce signal a d'ailleurs été constaté dans différents types électrolytes à différents pHs inférieurs à 5 en présence et en absence de CO_2 avec une immobilisation par oxydation ou par réduction des sels de 3-diazopyridinium sur du carbone vitreux. Par contre, dans tous les cas, le pic de réduction disparaît après le premier cycle. Il semblerait que les ions pyridinium immobilisés soient réduits et ne soient plus électroactifs. L'hypothèse retenue est que la formation de radicaux, tous concentrés à la surface de l'électrode, entraîne une recombinaison des radicaux et bloque la surface de l'électrode. Les tentatives de réactivation de l'électrode se sont toutes révélées infructueuses. L'ion N-méthylepyridinium a aussi pu être immobilisé à partir de la réduction des sels de diazonium. Un signal électrochimique qui peut lui être attribué a également été détecté dans nos conditions au premier cycle.

Contrairement à la pyridine et à l'ion N-méthylepyridinium en solution, l'ajout de CO_2 dans l'électrolyte n'a pas eu d'incidence sur les valeurs de courant de leur pic de réduction. Aucune augmentation n'a été clairement observée. Il semblerait donc que la pyridine immobilisée perde ses propriétés catalytiques lorsqu'elle est immobilisée par la position méta de son cycle aromatique. Un effet d'orientation peut être à l'origine de cette absence d'activité. Malheureusement, le fait que l'électrode se désactive après la première réduction n'a pas permis de faire des électrolyses, ni d'analyser les produits de réactions, ni de conclure de façon définitive sur les résultats obtenus.

5.3 Photoréduction du CO_2 sur du p-InP en milieu aqueux

Pour vraiment réduire globalement le CO_2 , il faut utiliser de l'énergie provenant de sources renouvelables (ou ne générant pas ou très peu de gaz à effet de serre) comme l'hydroélectricité, le nucléaire, l'éolienne la géothermie et le solaire. L'utilisation de l'énergie hydroélectrique au Québec permet d'envisager la réduction électrochimique dans un premier temps. Une manière plus versatile et encore moins susceptible d'avoir un impact sur l'environnement est d'utiliser l'énergie solaire pour transformer le CO_2 à partir d'un procédé photoélectrochimique. C'est pourquoi, la dernière partie des résultats s'intéresse aux semiconducteurs.

La première partie de la section 6.7 est consacrée à un rappel des notions théoriques nécessaires à la compréhension des semiconducteurs et de leur comportement électrochimique en particulier la théorie des bandes, le dopage, la jonction semiconducteur/électrolyte et l'utilisation des courbes de Mott-Schottky déduites de mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique. Dans un second temps, la photoréduction du CO_2 et la modification de surface avec des particules métalliques afin d'augmenter l'efficacité de conversion du CO_2 sont développées.

Les résultats rapportés sur les semiconducteurs concernent la préparation et les différents nettoyages par décapage chimique employés sur du p-InP. Les tests réalisés montrent un meilleur état de surface lorsque le p-InP est immergé dans une solution de $\text{Br}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ à 0,05% pendant 30 s. Le p-InP a été modifié avec des particules métalliques de Pt et de Cu par électrodéposition dans le noir, sous illumination par voltampérométrie cyclique et à potentiel constant. Les substrats modifiés ont ensuite été caractérisés par imagerie MEB et il a été constaté que les dépôts réalisés sous illumination favorisaient la formation d'îlots de particules plus petites. Les expériences de voltampérométrie cyclique réalisées après la modification ont montré que la surface d'InP est toujours active et que le dépôt laisse la lumière atteindre le substrat semiconducteur. Pour le p-InP modifié, un gain de potentiel de 700 mV pour la réduction des protons sous illumination en présence Pt et de 300 mV pour la réduction du CO_2 sous illumination en présence Cu a été observé. Il a été

accompagné d'une augmentation de courant associée à une plus grande surface active provoquée par le dépôt des particules métalliques. Les résultats semblent indiquer que la réduction a lieu principalement sur les particules métalliques.

Les courbes de Mott-Schottky n'ont pas pu être exploitées à cause de la grande instabilité du p-InP utilisé. Des problèmes d'oxydation, de photocorrosion et de photodissolution ont été également rencontrés mais n'ont pu malheureusement être contournés. Une revue de la littérature expliquant les différents phénomènes qui entraînent cette grande réactivité est proposée dans la dernière partie. Elle nous amène à penser qu'un autre matériau devrait être considéré pour la suite de ce type d'étude.

5.4 Contributions apportées

Tableau 5.1 Résumé des contributions.

Titre du manuscrit	Auteurs	Contributions
Formation and reactivity of 3-diazopyridinium cations and influence on their reductive electrografting on glassy carbon	<u>Julia Agullo</u>	Étude de la cinétique de formation et de décomposition du cation 3-diazopyridinium (flux-stoppé, UV et RMN), modification et caractérisation d'électrodes (CV, SIE, analyses des spectres XPS), recherche bibliographique, préparation des figures, rédaction du manuscrit et du matériel supplémentaire.
	Sylvain Canesi	Étude de la décomposition du cation 3-diazopyridinium à l'aide de la RMN et purification de la 3-aminopyridine.
	Frank Schaper	Étude de la cinétique de formation du cation 3-diazopyridinium à l'aide de l'appareil à flux-stoppé couplé avec un spectromètre UV-visible.
	Mario Morin	Rédaction du manuscrit et du matériel supplémentaire.
	Daniel Bélanger	Rédaction du manuscrit et du matériel supplémentaire.

Titre du manuscrit	Auteurs	Contributions
Modification of glassy carbon electrode by electrografting of <i>in situ</i> generated 3-diazopyridinium cations	<u>Julia Agullo</u>	Modification et caractérisation d'électrodes (CV, SIE, analyses des spectres XPS), recherche bibliographique, préparation des figures, rédaction du manuscrit.
	Mario Morin	Rédaction du manuscrit.
	Daniel Bélanger	Rédaction du manuscrit.
Modification of glassy carbon electrode with pyridine	<u>Julia Agullo</u>	Analyses UV, modification et caractérisation d'électrodes (CV, SIE, analyses des spectres XPS), recherche bibliographique, préparation des figures, rédaction du manuscrit.
	Mario Morin	Rédaction du manuscrit.
	Daniel Bélanger	Rédaction du manuscrit.
Pyridine based cations reduction at glassy carbon electrode for CO ₂ reduction application	<u>Julia Agullo</u>	Analyses UV, caractérisation d'électrocatalyseurs (CV), recherche bibliographique, préparation des figures, rédaction du manuscrit.
	Mario Morin	Rédaction du manuscrit
	Daniel Bélanger	Rédaction du manuscrit

CHAPITRE VI

RÉSULTATS

- 6.1 Formation and reactivity of 3-diazopyridinium cations and influence on their reductive electrografting on glassy carbon

Julia Agullo^a, Sylvain Canesi^a, Frank Schaper^b, Mario Morin^a and Daniel Bélanger^a

^a Département de Chimie, Université du Québec à Montréal, C. P. 8888, succursale Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3P8, Canada

^b Département de Chimie, Université de Montréal, C. P. 6128 succursale Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3J7, Canada

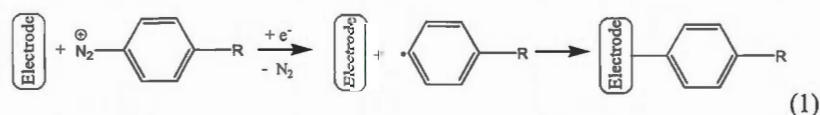
publié dans Langmuir 2012, 28 (10), 4889-4895.

Abstract

The *in situ* generation of 3-diazonium cations from 3-aminopyridine and their subsequent stability under experimental conditions used for electrografting of pyridine groups were investigated by spectroscopy and electrochemistry. UV spectroscopy revealed the rapid kinetics for the reaction of 3-aminopyridine with sodium nitrite in HCl to form the 3-diazopyridinium cation with a second-order rate constant of $550 \pm 20 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at 22°C . UV spectroscopy showed that the 3-diazopyridinium ion was relatively unstable and its transformation into 3-hydroxypyridine was proven by ^1H NMR. Its hydrolytic decomposition was investigated by NMR and followed first-order kinetics with a rate constant of $(53 \pm 5) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ at 22°C . These results enable us to establish the appropriate conditions for the electrografting of pyridine from the corresponding diazonium cations generated *in situ*. The electrochemical modification of glassy carbon electrodes with pyridine was characterized by cyclic voltammetry and the resulting grafted layer by electrochemical impedance spectroscopy in the presence of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ as redox probes. The effect of diazotization time before electrochemical reduction on the blocking effect of the grafted layer was investigated and showed that an increase of the diazotization time led to less efficient grafting. The presence of immobilized pyridine on the electrode surface was demonstrated by X-ray photoelectron spectroscopy measurements and a surface coverage of $8.8 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ was estimated for the grafted pyridine groups. The significance of these results for researchers using the *in situ* generation approach for electrochemical and chemical grafting is discussed.

Introduction

Electrochemical and chemical grafting is currently attracting a lot of interest due to the variety of applications for which the resulting modified materials could be used [1]. An efficient method for such grafting involves the use of diazonium salts which upon reduction generate the corresponding radicals at the electrode surface and form a covalent bond [2] (eq 1).



More recently, grafting by using diazonium generated *in situ* has proven to be very convenient and is now a widespread method because the synthesis and isolation of the desired diazonium salts is no longer required. In this method, the diazonium cations are generated either in the electrochemical cell or in the reaction flask by reaction of the corresponding amine with an appropriate diazotization reagent. The method is very versatile and was used for the grafting of aryl groups bearing a wide variety of functionalities on different substrates (carbon [3-7], metal [8-11] and semiconductor [12, 13]) in water [14], organic media [15, 16] and ionic liquids [17, 18]). However, the number of studies dealing with the formation of the diazonium cation and its stability for the electrochemical or chemical modification of an electrode surface is quite limited [15]. For example, the formation of diazopyridinium cations has been investigated by Kalatzis and Papadouloupou [19]. The reactivity of phenyldiazonium salts has been investigated by different techniques such as chemical trapping [20], HPLC [20, 21] and electrochemical [22] experiments in aqueous media, UV spectroscopy in aqueous [21] and in organic media [15], measurements of evolved nitrogen [23] and NMR spectroscopy in organic media [15].

In this work, we report a kinetic study of the *in situ* generation of 3-diazopyridinium cations in aqueous acidic media at ambient temperature by UV spectroscopy. The formation of 3-diazopyridinium cations in acidic media at room temperature was confirmed by NMR spectroscopy and their stability was also investigated by NMR spectroscopy to determine

their degradation kinetics. Once the suitable experimental conditions for the formation of *in situ* generated diazonium cations were established, their electrochemical reduction was performed to modify a glassy carbon electrode with pyridine groups. The importance of getting more insight into the stability of the diazonium species, which is almost always neglected in electrografting studies, is demonstrated.

Experimental section

Reagents. 3-Aminopyridine (Alfa Aesar) was purified by column chromatography (silica/ethyl acetate). Sodium nitrite, potassium ferricyanide, potassium ferrocyanide, deuterium chloride (35 wt. %) in deuterium oxide and potassium chloride were used as received from Aldrich, (99%+). 3-Hydroxypyridine and 3-chloropyridine were obtained from Alfa Aesar (98%) and used without purification.

Preparation and modification of glassy carbon electrodes. The glassy carbon electrode was obtained from Bioanalytical Systems Inc. ($d = 3$ mm). An Ag/AgCl reference electrode ($E^0 = 0.199$ V vs. NHE) and a platinum gauze as counter electrode were used for all experiments. The glassy carbon electrode surface was cleaned by polishing with Buehler $1\ \mu\text{m}$ alumina slurry (Tech-Met Canada). Then, the electrode was rinsed with Nanopure water followed by 5 min of sonication to remove impurities. Glassy carbon electrodes were modified by cyclic voltammetry from 1 mM (or 5 mM) diazonium cations in a 0.5 M HCl solution. In order to generate *in situ* diazonium cations, 1 mM NaNO_2 (or 10 mM NaNO_2) was added to 1 mM 3-aminopyridine (or 5 mM 3-aminopyridine) in 0.5 M HCl solution under vigorous stirring. Exactly 30 s after NaNO_2 injection (or choosing times ranging from 1 to 60 min), the glassy carbon electrode was immersed in the mixture solution. A potential of 0.6 V was applied for 10 s and thereafter the glassy carbon electrode was cycled 3 times between 0.6 and -0.8 V at $50\ \text{mV s}^{-1}$ (stirring is turned off a few seconds before the electrochemical experiment). Electrodes were then abundantly rinsed and ultrasonic treatment (5 min in Nanopure water) was performed to remove all adsorbed molecules (not grafted by covalent bond). The solution containing the electroactive probes was potassium ferricyanide/potassium ferrocyanide (5 mM each, 0.1 M KCl, adjusted to pH=5 with HCl). All solutions were prepared using Nanopure water ($\rho > 18.2\ \text{M}\Omega\ \text{cm}$) and degassed by bubbling with nitrogen (grade 4.8) for 30 min before each experiment. All the experiments were carried out at a room temperature of 22°C .

Instrumentation and procedures. Electrochemical measurements were performed in a one-compartment cell using a three-electrode configuration. Cyclic voltammetry was carried out using an electrochemical interface SI1480 (Solartron Instruments). Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were performed in aqueous solution containing the electroactive probes at open circuit potential in the 100 kHz to 0.5 Hz frequency range using a 10 mV sine-wave amplitude and were controlled by the Zplot software (Scribner Associates, version 1.2). The Zview software (Scribner Associates, version 1.2) was used to analyze the impedance data.

The XPS spectra were obtained on glassy carbon plates (SPI Supplies/Structure Probe, Inc.) and were collected on a XPS PHI 5600-ci (Physical Electronics). Monochromatic Al K α source ($h\nu = 1486.6$ eV) was used at a power of 300 W with a resolution of 0.8 eV for survey spectra and monochromatic Mg K α source ($h\nu = 1253.5$ eV) was used at a power of 300 W with a resolution of 0.05 eV for core level analyses. Photoelectrons were collected at a 45° takeoff angle. The analysis area was 0.8 x 2 mm². Survey scans were recorded for binding energy varying from 0 to 1400 eV for 10 min and C 1s, O 1s and N 1s core level spectra were recorded for 15, 15 and 30 scans, respectively. The binding energy scale was set relative to the C 1s binding energy at 284.5 eV. XPS spectra were used to evaluate the atomic concentrations of the species present at the glassy carbon electrode surface. The atomic concentrations (at %) of each individual element were determined from the relative peak areas of the spectra and the corresponding sensitivity factors according to:

$$\text{at \%} = \frac{A_i/S_i}{\sum_i A_i/S_i} \quad (2)$$

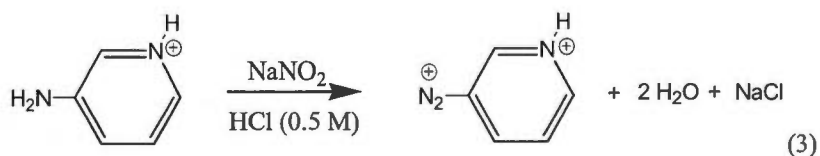
where A_i is the peak area of the element i and S_i is the sensitivity factor for this element. For example, S_i values of 0.296, 0.477 and 0.711 were used for C 1s, N 1s and O 1s core level spectra, respectively [24].

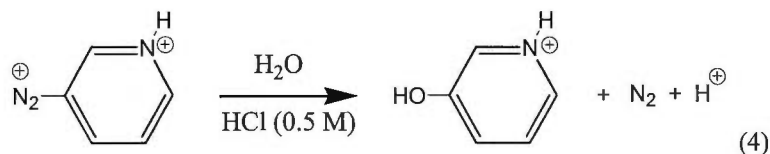
UV spectra were recorded with a UV-visible spectrophotometer from Varian. The formation of the diazonium cations was investigated with a Hi-Tech KINETASSYST single-mixing stopped-flow UV/vis spectrometer. ¹H NMR measurements were performed with a

Bruker 300 MHz spectrometer with a DCl (35 wt. %) solution in D₂O for a final concentration of 0.5 M in DCl. High-resolution mass spectrometry analysis was performed by direct injection into a mass spectrometer model 6210 Time-of-Flight from Agilent Technologies.

Results and discussion

Diazotization of 3-aminopyridine followed by UV spectroscopy. The diazotization of 3-aminopyridine in aqueous media was investigated by UV spectroscopy (Figure 1). The diazotization reaction involves mixing 3-aminopyridine with sodium nitrite in 0.5 M HCl to form the corresponding diazonium ion (eq 3). The 3-aminopyridine spectrum recorded in 0.5 M HCl presents two characteristic absorption bands at 315 and 250 nm [25]. The spectrum recorded 1 min after the addition of NaNO₂ shows that the absorption band at 315 nm has disappeared indicating that the 3-aminopyridine has completely reacted. Furthermore, an absorption band at around 285 nm appears and increases with time. Moreover, a slight red shift is observed for this absorption band as the reaction time increases. In fact, the absorption spectrum after a reaction time of 60 min is similar to that of 3-hydroxypyridine in 0.5 M HCl, which is also shown in Figures 1 and S1. The presence of an isosbestic point around 300 nm is attributed to the transformation of 3-aminopyridine to the diazonium species and the second one at 270 nm can be tentatively attributed to the hydrolysis of the diazonium intermediate [21, 23] into 3-hydroxypyridine [19] (eq 4). From these observations, it could be hypothesized that the adsorption band around 285 nm corresponds to a mixture of the diazonium cation generated and its hydrolyzed adduct (*i.e.* 3-hydroxypyridine). These results suggest that during a 60 min reaction, diazonium ions were formed (eq 3) but that their transformation into 3-hydroxypyridine has already occurred (eq 4). To further investigate the diazotization reaction, stopped-flow UV experiments were performed in order to obtain quantitative information concerning the early stage of the diazonium ion formation.

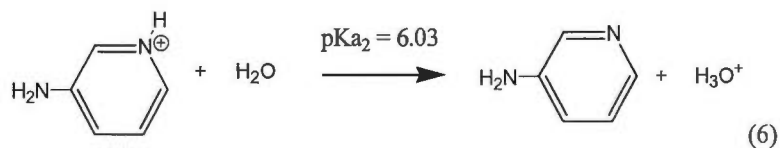
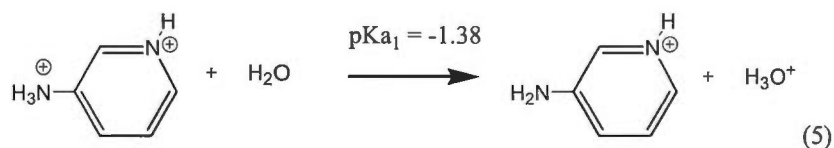




Kinetics for the formation of 3-diazopyridinium cations. Figure 2 shows the absorbance at 285 and 315 nm as a function of the diazotization time. The absorbance at 315 nm, which corresponds to 3-aminopyridine [19, 25] (Figure 1), decays rapidly during the first 15 s and tends to a plateau for long times. A similar but inverse trend is observed for the absorbance at 285 nm, which quickly increased during the first 15 s and then seems to reach a plateau. If the increase of absorbance at 285 nm is attributed to the generated diazonium cations (*vide infra*), this indicates that 3-aminopyridine is transformed into the corresponding diazonium in less than 30 s demonstrating the rapid kinetics of the diazotization reaction. Kinetic data for the formation of the diazonium ions were obtained by following the disappearance of the 3-aminopyridine at 315 nm (see Supporting Information for details). A linear dependence of $1/(A - A_{\text{inf}})$ versus time (Figure 2 inset) is in agreement with a second-order reaction and the rate constant can be estimated at $550 \pm 20 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at 22°C . This is consistent with the results observed by Kalatzis and Papadouloupos [19] who have found a slightly lower value of $116 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for the diazotization reaction of 3-aminopyridine in presence of nitrous acid in 0.5 M HClO_4 but at a lower temperature of 2°C .

Formation and decomposition of 3-diazonium cations followed by ^1H NMR. The formation of the diazonium cation and its subsequent decomposition was investigated by ^1H NMR spectroscopy. Figure 3 presents ^1H NMR spectra of a solution containing 3-aminopyridine and NaNO_2 in D_2O and in the presence of deuterium chloride, that have been recorded after 0, 3, 30 and 60 min of reaction. The initial spectrum presents four multiplets corresponding to protons on the aromatic ring of the 3-aminopyridine. After 3 min of reaction, the 3-aminopyridine peaks have totally disappeared and new resonances with chemical shifts centered around 9.6, 9.1, 8.9 and 7.9 ppm are attributed to the diazonium cation (* in Figure 3). The additional lower intensity multiplets with chemical shifts centered around 8.1, 7.9 and 7.7 ppm are associated to 3-hydroxypyridine. After 30 min, a significant

decrease of the intensity of diazonium peaks is noticed whereas the peaks corresponding to 3-hydroxypyridine have significantly increased. After 60 min, 3-hydroxypyridine is the main product in solution. Evidence of the presence of 3-hydroxypyridine was also found by high-resolution mass spectroscopy ($[\text{C}_5\text{H}_6\text{NO}]^+ m+\text{H}^+ / z = 96.0446$, $\text{diff} = 2.26$ ppm, see Figure S2). The presence of other compounds that are likely to exist in solution includes 3, 3'-(triaz-1-ene-1, 3-diyl)dipyridine, 6-(pyridin-3-ylazo)-pyridin-3-ol and 3-chloropyridine. First, 3, 3'-(triaz-1-ene-1, 3-diyl)dipyridine and 6-(pyridin-3-ylazo)-pyridin-3-ol would be products of the coupling reaction between either a diazonium cation and 3-aminopyridine or a diazonium cation and 3-hydroxypyridine, respectively [15, 26, 27]. The acid dissociation equilibria of 3-aminopyridine are defined by Eqs. 5 and 6 with pK_a values of -1.38 (pyridinium and anilinium) and 6.03 (pyridinium) at 20°C [19]. So, in acid media the NH_2 -group of 3-aminopyridine is not protonated and the free amine (NH_2) could react with a diazonium cation in a coupling reaction [26, 27].



However, the diazotization reaction is very fast in our experimental conditions and as a consequence, no clear evidence for the formation of these products was found either by NMR or by high-resolution mass spectrometry. Second, the presence of chloride ion in solution (HCl media) should enable the formation of chloro compounds as competitive side-products of the hydroxyl compounds [21, 22, 28]. The presence of a reaction byproduct, such as 3-chloropyridine (8.8, 8.6, 8.5 and 7.9 ppm, see Figure S3), was observed in a small amount

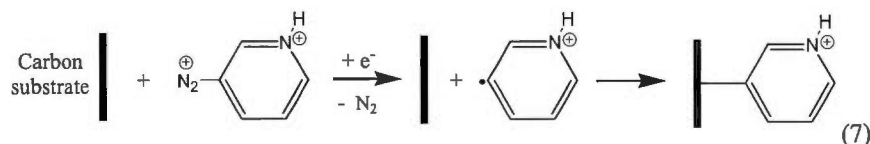
(~5 %) by ^1H NMR (within the limits of ^1H NMR 300 MHz). This can be explained by a low selectivity of 3-diazopyridinium cations toward nucleophiles like Cl^- compared with water [22]. The replacement of the diazonium group under formation of chloro compounds is quite difficult and requires forced conditions, thus mainly hydroxyl compounds were obtained in aqueous solution [29]. These results are in good agreement with previous reports on the decomposition of some phenyldiazonium cations in aqueous media [21, 22, 28].

In summary, the high reactivity of the diazonium ions could be explained by the strong electrophilic behavior of the dicationic species (3-diazopyridinium ions) produced. In addition, the inductive effect of the diazo group in position 3 of the pyridinium ion could contribute to the instability observed for the 3-diazopyridinium species.

Kinetics of the decomposition of 3-diazopyridinium cations. Figure 4 presents the variation of the diazonium concentration determined from the NMR spectra as a function of time. An excess of NaNO_2 was introduced to ensure the complete transformation of the starting amine into the diazonium ion. The diazonium concentration decreases with time and 80 % of diazonium cation was consumed after 30 min. The diazonium concentration-time data yield linear plots for an integrated first-order equation [28] (Figure 4) and the rate constant can be estimated at $(53 \pm 5) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ at 22°C (see Supporting Information for details). Kalatzis and Papadoulou [19] reported that 7% of diazonium cation are transformed into 3-hydroxypyridine in HClO_4 after one hour at 2°C . From the data of Figure 4 in 0.5 M HCl at 22°C one can estimate (within the limits of NMR 300 MHz) that 7% of the diazonium cations are transformed into 3-hydroxypyridine after 2 min and 95% after one hour. This represents an increase of the reaction rate by a factor of 30 to 40 in comparison to the literature data and can be expected for a difference in reaction temperature of 20°C .

Stopped-flow UV measurements for the diazotization reaction (Figure 2) and NMR data (Figure 4) demonstrate that the diazonium cations are already formed after 15 s (eq 3) but a major fraction (80%) is decomposed after 30 min (eq 4). Thus, for the following electrochemical modification of the glassy carbon electrode (eq 7), the reaction time was set to 30 s in order to avoid the decomposition of the diazonium cations.

Electrochemical grafting from in situ generated 3-diazopyridinium cations. When the potential of glassy carbon electrode is scanned from 0.6 to -0.8 V in the presence of 3-diazopyridinium cations, an irreversible reduction wave is observed at -0.38 V during the first scan (Figure 5a). This relatively negative value for the diazonium cations in comparison to 4-nitrophenyldiazonium ions [14] can be explained by charge delocalization which, in fact, makes the latter more electrophilic. This cathodic wave corresponds to the reduction of diazonium cations to radicals, which subsequently react with the carbon surface to form a covalent bond between a carbon atom of the substrate and pyridine (eq 7). During subsequent scans, the glassy carbon electrode becomes progressively passivated by the grafted layer explaining why the cathodic peak observed around -0.38 V during the first scan decreases and almost disappears after 3 cycles [2].



Characterization of the modified electrode by electrochemistry and XPS. In order to characterize the modified electrode and to indirectly prove the presence of a grafted layer on its surface, the blocking properties of the electrode were evaluated by electrochemical impedance spectroscopy measurements in the presence of the $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redox system [30]. Figure 5b presents the Nyquist plot for bare and modified glassy carbon electrodes which is characterized by a semicircle at high frequency and by a straight line (with an angle of 45°) corresponding to Warburg diffusion at low frequency. The blocking properties of the grafted layer are related to the charge transfer resistance which can be estimated by the diameter of the semicircle [31]. From the data of the Figure 5b, the value of the charge transfer resistance (R_{CT}) for the modified electrode is estimated to be 100 times higher than for a bare electrode clearly supporting the presence of a grafted layer [32].

To confirm the presence of pyridine moieties at the electrode surface, modified glassy carbon electrodes were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Figure 6 (inset) presents XPS survey spectra for unmodified and modified glassy carbon electrodes, which show the presence of C1s, N1s and O1s peaks at around 285, 400 and 530 eV, respectively. The N1s core level spectrum for the pyridine-modified electrode can be separated into three contributions. The main peak at 398.5 eV is attributed to the neutral nitrogen of pyridine [33] whereas the peak around 400.9 eV can be assigned to the protonated pyridine [34]. Since the modification procedure is carried out in acidic media, the pyridine is originally protonated, but a significant fraction of the surface-bound pyridine groups are neutralized during rinsing with water (eq 6). The third peak at 399.7 eV corresponds to azo bridges in the film [35] which is a consequence of the electrode modification [31]. For the latter contribution, the diazonium species can react with the carbon surface [31] or on the first grafted layer in a coupling reaction [36]. The surface coverage of the electrode surface by the grafted layer, which is estimated from the integration of pyridine nitrogen peak areas and comparison to C1s peaks areas [37] (see Supporting Information for details), is $8.8 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$, which should be considered a lower estimate, since the applied procedure is reported to underestimate the surface coverage [38]. Taking into account the higher packing density for pyridine of $6.7 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ [39], the observed value suggests the presence of a multilayer.

Influence of the diazotization reaction time on the efficiency of the electrochemical grafting. The influence of the diazotization reaction time on the grafting efficiency was investigated by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. Figure 7a shows the first negative scan of the cyclic voltammograms for the diazonium reduction for different diazotization times. The intensity of the reduction peak current at -0.45 V decreases continuously with the increase of the diazonium formation time and after 60 min, the cathodic wave has almost vanished. This is in agreement with UV and NMR data (*vide supra*), which revealed that the concentration of the diazonium cations decreases for reaction times longer than 1 min. Since nitrite anions that are present in solution are reduced at a potential that is close to that of the diazonium cations (the onset of nitrite reduction is

occurring at around -0.3 V see figure S4), the current of the cathodic wave at -0.45 V also has a contribution due to the reduction of the excess of sodium nitrite that has not reacted with the amine [40].

The effect of diazotization time before the electrochemical reduction on the blocking effect of the grafted layer was also investigated. Figure 7b shows that an increase of the diazotization reaction time leads to a decrease of R_{CT} and thus to a weaker blocking effect. This is explained by the fact that diazonium cations decompose into 3-hydroxypyridine (*vide supra*), which does not participate in the grafting process. Indeed, control experiments with 3-hydroxypyridine under the same conditions employed for *in situ* generated 3-diazopyridinium cations did not yield any noticeable grafting on glassy carbon electrodes. Consequently, since the concentration of diazonium cations available for the grafting decreases with time, an increase of the diazotization time led to less efficient grafting.

Conclusion

Glassy carbon electrodes were modified by electrografting of the 3-diazopyridinium cations *in situ* generated in acid media. Stopped-flow UV measurements for the diazotization reaction and NMR data demonstrate that the diazonium cations are already formed after 15 s but that decomposition has already started after 30 s and that a major fraction (80%) is decomposed into 3-hydroxypyridine after 30 min. The effect of diazotization time, before the electrochemical reduction, on the blocking effect of the grafted layer shows that an increase of the diazotization time led to less efficient grafting. Consequently, optimal reaction conditions for electrochemical grafting, require short diazotization times of 30 s for the reaction of 3-aminopyridine with NaNO_2 in HCl. Under these conditions, the presence of immobilized pyridine at the electrode surface was demonstrated by XPS measurements and the surface coverage was estimated to $8.8 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$.

Chemical modification of surfaces by electrochemical and chemical reduction of diazonium ions generated *in situ* has now become widely used in various fields (e.g. analytical chemistry, microelectronics, energy storage, patterning of surfaces). Even though the modification process appears to be relatively straightforward, the high reactivity of diazonium ions and derived reaction intermediates may lead to undesired species and can influence the grafting process. The results reported herein highlight that in some cases, a rigorous control of the experimental conditions is required to avoid inconsistencies that may arise in the properties of the grafted surfaces. More specifically, the diazotization time prior the electrochemical reduction of diazonium cations generated *in situ* is an important parameter for the electrode modification, in particular for the grafting efficiency.

Supporting information

Figure S1. UV spectra of 3-hydroxypyridine, 3-chloropyridine and a mixture of 3-aminopyridine and NaNO_2 in HCl; Figure S2. High-resolution mass spectrum of a solution containing a mixture of 3-aminopyridine and NaNO_2 in 0.5 M HCl recorded after 4 h; Figure S3. ^1H NMR spectrum of 3-chloropyridine in $\text{DCI}/\text{D}_2\text{O}$; Calculation of the rate constants for the formation and the decomposition of 3-diazopyridinium cations; Calculation of the surface coverage of the glassy carbon electrode by the grafted layer; Figure S4. Linear sweep voltammograms recorded after period of times ranging from 1 to 60 min in an aqueous solution containing 10 mM of NaNO_2 in 0.5 M HCl. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

Acknowledgements

Financial support from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (Strategic and Discovery Grant) is acknowledged for this project. Dr. Alexandre Arnold (UQAM), Dr. Pascale Chevalier (Université Laval) and Isabelle Rheault (UQAM) are thanked for NMR, XPS measurements and HRMS analysis, respectively.

References

- [1] D. Bélanger, J. Pinson, Electrografting: a powerful method for surface modification, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 3995-4048.
- [2] M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, J.M. Savéant, Covalent modification of carbon surfaces by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 5883-4.
- [3] M. Ceccato, L.T. Nielsen, J. Iruthayaraj, M. Hinge, S.U. Pedersen, K. Daasbjerg, Nitrophenyl Groups in Diazonium-Generated Multilayered Films: Which are Electrochemically Responsive?, *Langmuir* 26 (2010) 10812-21.
- [4] B.P. Corgier, C.A. Marquette, L.J. Blum, Diazonium-protein adducts for graphite electrode microarrays modification: Direct and addressed electrochemical immobilization, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 18328-32.
- [5] J. Lehr, B.E. Williamson, A.J. Downard, Spontaneous grafting of nitrophenyl groups to planar glassy carbon substrates: Evidence for two mechanisms, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 6629-34.
- [6] K. Morita, A. Yamaguchi, N. Teramae, Electrochemical modification of benzo-15-crown-5 ether on a glassy carbon electrode for alkali metal cation recognition, *J. Electroanal. Chem.* 563 (2004) 249-55.
- [7] Y.R. Leroux, F. Hui, J.M. Noël, C. Roux, A.J. Downard, P. Hapiot, Design of robust binary film onto carbon surface using diazonium electrochemistry, *Langmuir* 27 (2011) 11222-8.
- [8] A. Benedetto, M. Balog, P. Viel, F. Le Derf, M. Sallé, S. Palacin, Electro-reduction of diazonium salts on gold: Why do we observe multi-peaks?, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 7117-22.
- [9] G. Chamoulaud, D. Bélanger, Spontaneous derivatization of a copper electrode with in situ generated diazonium cations in aprotic and aqueous media, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 7501-7.
- [10] D.M. Shewchuk, M.T. McDermott, Comparison of diazonium salt derived and thiol derived nitrobenzene layers on gold, *Langmuir* 25 (2009) 4556-63.

- [11] A. Laforgue, T. Addou, D. Bélanger, Characterization of the deposition of organic molecules at the surface of gold by the electrochemical reduction of aryldiazonium cations, *Langmuir* 21 (2005) 6855-65.
- [12] J. Pinson, F. Podvorica, Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts, *Chem. Soc. Rev.* 34 (2005) 429-39.
- [13] M.P. Stewart, F. Maya, D.V. Kosynkin, S.M. Dirk, J.J. Stapleton, C.L. McGuiness, D.L. Allara, J.M. Tour, Direct Covalent Grafting of Conjugated Molecules onto Si, GaAs, and Pd Surfaces from Aryldiazonium Salts, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2003) 370-8.
- [14] S. Baranton, D. Bélanger, Electrochemical derivatization of carbon surface by reduction of in situ generated diazonium cations, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 24401-10.
- [15] S. Baranton, D. Bélanger, In situ generation of diazonium cations in organic electrolyte for electrochemical modification of electrode surface, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 6961-7.
- [16] A. Yeşildag, D. Ekinici, Covalent attachment of pyridine-type molecules to glassy carbon surfaces by electrochemical reduction of in situ generated diazonium salts. Formation of ruthenium complexes on ligand-modified surfaces, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 7000-9.
- [17] J. Ghilane, P. Martin, O. Fontaine, J.C. Lacroix, H. Randriamahazaka, Modification of carbon electrode in ionic liquid through the reduction of phenyl diazonium salt. Electrochemical evidence in ionic liquid, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1060-3.
- [18] P. Actis, G. Caulliez, G. Shul, M. Opallo, M. Mermoux, B. Marcus, R. Boukherroub, S. Szunerits, Functionalization of glassy carbon with diazonium salts in ionic liquids, *Langmuir* 24 (2008) 6327-33.
- [19] E. Kalatzis, P. Papadopoulos, Reactions of N-heteroaromatic bases with nitrous acid. Part 7. Kinetics of the nitrosation of secondary and of the diazotisation of primary [small beta]-aminopyridines, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1981) 248-55.
- [20] A. Chaudhuri, J.A. Loughlin, L.S. Romsted, J. Yao, Arenediazonium salts: New probes of the interfacial compositions of association colloids. 1. Basic approach, methods, and illustrative applications, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 8351-61.
- [21] C. Garcia-Meijide, C. Bravo-Diaz, L.S. Romsted, A new method for monitoring dediazonation reactions: Simultaneous monitoring of concentration and rates of product formation and loss of starting material for the dediazonation of p-methylbenzenediazonium tetrafluoroborate, *Int. J. Chem. Kinet.* 30 (1998) 31-9.

- [22] M.E. Romero-Nieto, B. Malvido-Hermelo, C. Bravo-Díaz, E. González-Romero, Electrochemical determination of rate constants and product yields for the spontaneous dediazonation of p-nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate in acidic aqueous solution, *Int. J. Chem. Kinet.* 32 (2000) 419-30.
- [23] M.L. Crossley, R.H. Kienle, C.H. Benbrook, Chemical constitution and reactivity. I. Phenyl diazonium chloride and its mono substituted derivatives, *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 1400-4.
- [24] C.D. Wagner, L.E. Davis, M.V. Zeller, J.A. Taylor, R.H. Raymond, L.H. Gale, Empirical Atomic Sensitivity Factors For Quantitative Analysis By Electron Spectroscopy For Chemical Analysis, *Surf. Interface Anal.* 3 (1981) 211-25.
- [25] E.A. Steck, G.W. Ewing, Absorption spectra of heterocyclic compounds. II. Amino-derivatives of pyridine, quinoline and isoquinoline, *J. Am. Chem. Soc.* 70 (1948) 3397-406.
- [26] R. Wistar, P.D. Bartlett, Kinetics and mechanism of the coupling of diazonium salts with aromatic amines in buffer solutions, *J. Am. Chem. Soc.* 63 (1941) 413-7.
- [27] G. Kaupp, A. Herrmann, J. Schmeyers, Waste-free chemistry of diazonium salts and benign separation of coupling products in solid salt reactions, *Chem. Eur. J* 8 (2002) 1395-406.
- [28] R. Pazo-Llorente, M.J. Sarabia-Rodriguez, C. Bravo-Diaz, E. Gonzalez-Romero, Hydroxy- and chloro-dediazonation of 2- and 3-methylbenzenediazonium tetrafluoroborate in aqueous solution, *Int. J. Chem. Kinet.* 31 (1999) 73-82.
- [29] C. Galli, Radical reactions of arenediazonium ions: An easy entry into the chemistry of the aryl radical, *Chem. Rev.* 88 (1988) 765-92.
- [30] M. D'Amours, D. Bélanger, Stability of substituted phenyl groups electrochemically grafted at carbon electrode surface, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 4811-7.
- [31] C. Saby, B. Ortiz, G.Y. Champagne, D. Bélanger, Electrochemical Modification of Glassy Carbon Electrode Using Aromatic Diazonium Salts. 1. Blocking Effect of 4-Nitrophenyl and 4-Carboxyphenyl Groups, *Langmuir* 13 (1997) 6805-13.
- [32] T. Breton, D. Bélanger, Modification of carbon electrode with aryl groups having an aliphatic amine by electrochemical reduction of in situ generated diazonium cations, *Langmuir* 24 (2008) 8711-8.

- [33] M. Camalli, F. Caruso, G. Mattogno, E. Rivarola, Adducts of tin(IV) and organotin(IV) derivatives with 2,2'-azopyridine II. Crystal and molecular structure of $\text{SnMe}_2\text{Br}_2\text{AZP}$ and further mössbauer and photoelectronic spectroscopic studies, *Inorg. Chim. Acta* 170 (1990) 225-31.
- [34] X. Zhou, S.H. Goh, S.Y. Lee, K.L. Tan, X-ray photoelectron spectroscopic studies of ionic interactions in poly(styrenesulfonic acid)/poly(vinylpyridine) complexes, *Appl. Surf. Sci.* 126 (1998) 141-7.
- [35] P. Brant, R.D. Feltham, X-ray photoelectron spectra of aryldiazo derivatives of transition metals, *J. Organomet. Chem.* 120 (1976) C53-C7.
- [36] P. Doppelt, G. Hallais, J. Pinson, F. Podvorica, S. Verneyre, Surface modification of conducting substrates. Existence of azo bonds in the structure of organic layers obtained from diazonium salts, *Chem. Mater.* 19 (2007) 4570-5.
- [37] Y.C. Liu, R.L. McCreery, Reactions of organic monolayers on carbon surfaces observed with unenhanced Raman spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 11254-9.
- [38] M. Toupin, D. Bélanger, Thermal stability study of aryl modified carbon black by in situ generated diazonium salt, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 5394-401.
- [39] L. Stolberg, S. Morin, J. Lipkowski, D.E. Irish, Adsorption of pyridine at the Au(111)-solution interface, *J. Electroanal. Chem.* 307 (1991) 241-62.
- [40] J. Agullo, M. Morin, D. Belanger, Modification of Glassy Carbon Electrode with Pyridine, *ECS Trans.* 35 (2011) 19-26.

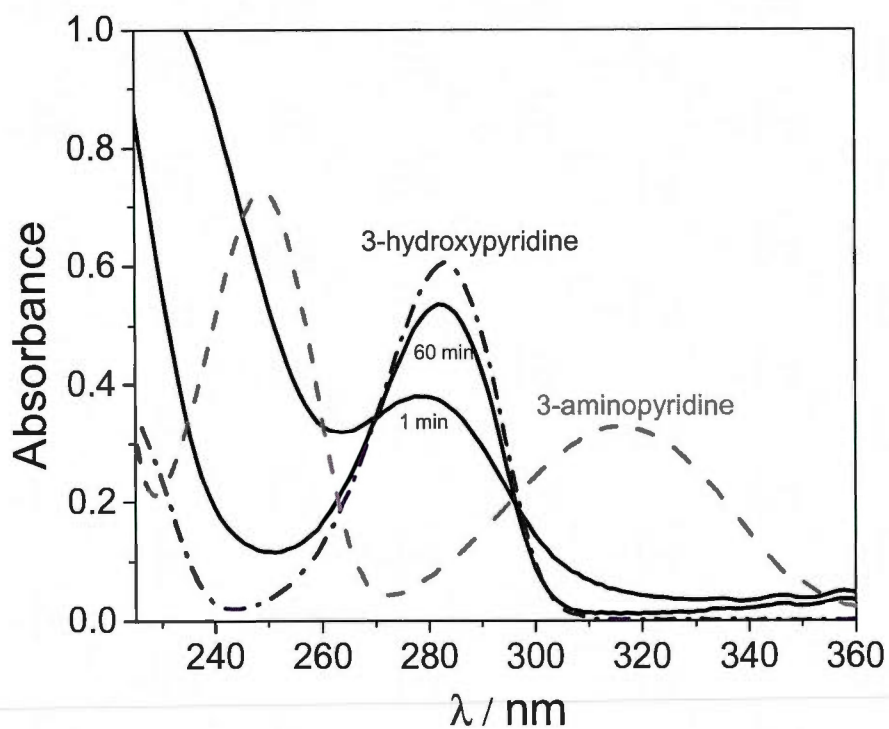


Figure 1. UV spectra of 1 mM 3-aminopyridine in a 0.5 M HCl solution (gray - - -) and 1 mM 3-aminopyridine + 2 mM NaNO₂ in a 0.5 M HCl; a first spectrum was recorded after reaction for 1 min (solid line) and for 60 min (solid line). The absorption spectrum of 3-hydroxypyridine (1 mM) is also shown (-.-).

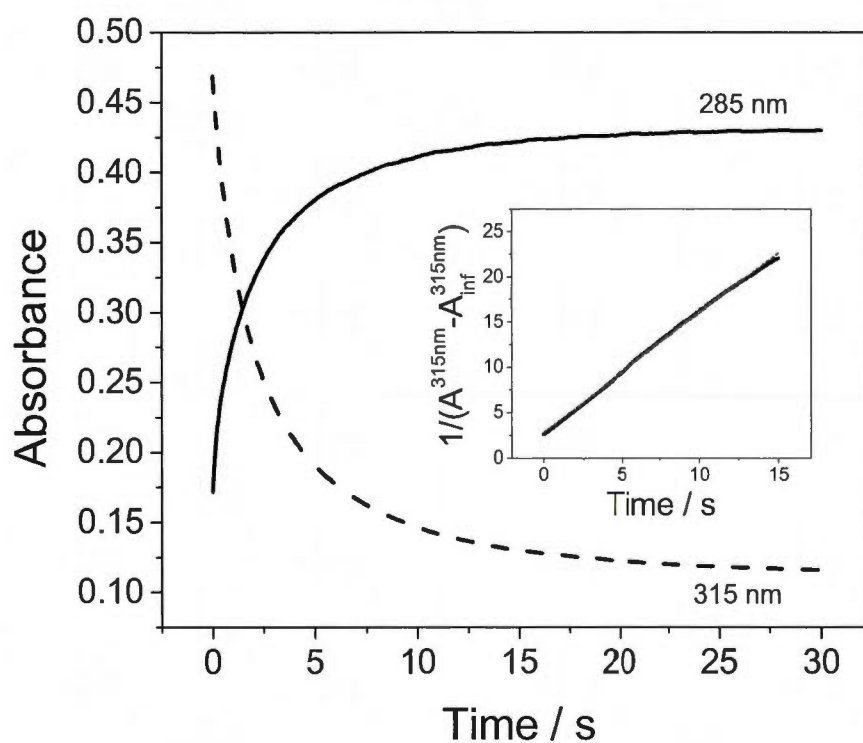


Figure 2. Plots of the variation of the absorbance at 285 nm (black line) and 315 nm (black dashed line) for the formation of the diazonium cation in the presence of 1 mM 3-aminopyridine + 1 mM NaNO_2 in 0.5 M HCl as a function of the time. Inset: Absorbance at 315 nm fitted to an integrated second order equation as a function of the time where A_{inf} is the absorbance at infinite time.

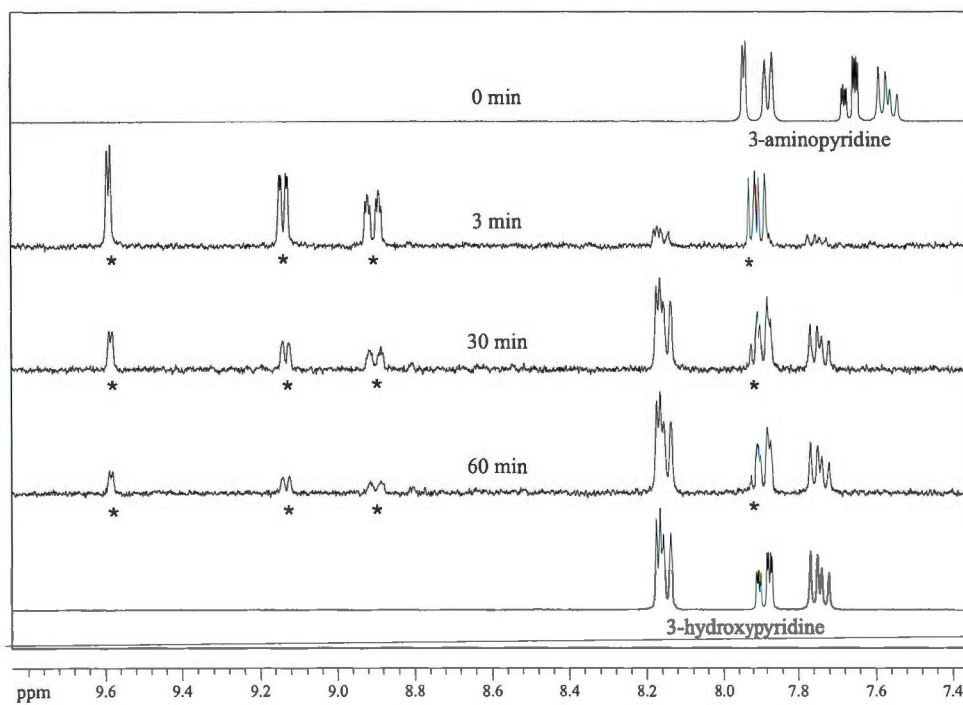


Figure 3. ^1H NMR spectra of 3-aminopyridine (20 mM) and NaNO_2 (40 mM) in a 0.5 M $\text{DCl/D}_2\text{O}$ solution recorded after 0, 3, 30 and 60 min of reaction. ^1H NMR spectrum of 3-hydroxypyridine (30 mM) is also shown for comparison.

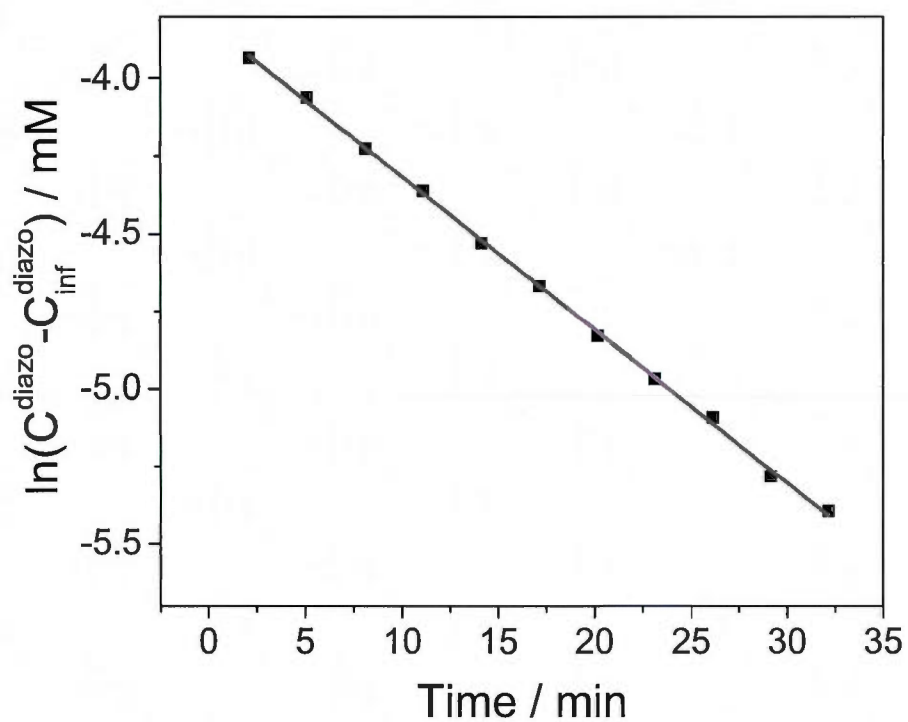


Figure 4. Plots of the variation of the diazonium concentration to an integrated first-order equation where C_{inf} is the concentration at infinite time, as a function of the time. Data were obtained by the NMR spectra of 3-aminopyridine (20 mM) and NaNO_2 (40 mM) in a 0.5 M $\text{DCl}/\text{D}_2\text{O}$ solution recorded during 60 min of reaction.

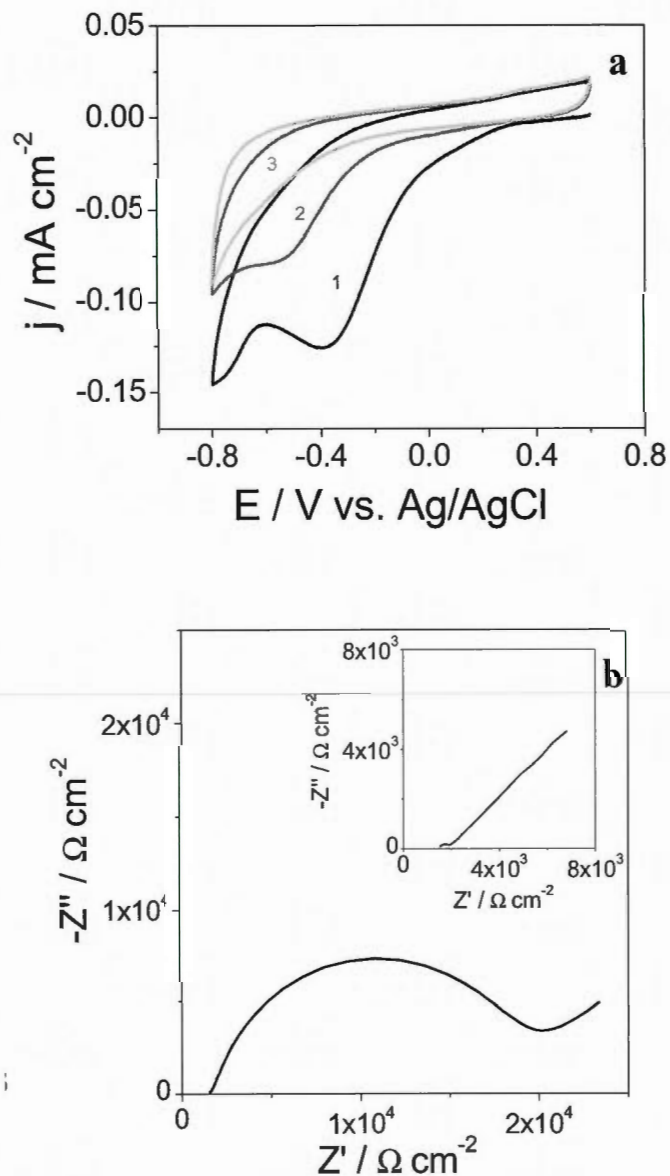


Figure 5. a) Cyclic voltammograms for the reduction of 1 mM of 3-aminopyridine + 1 mM NaNO_2 in 0.5 M HCl after 30 s of reaction, recorded at a scan rate of 50 mV s^{-1} . Cycles 1, 2 and 3 are shown; b) Complex impedance plots for the bare (inset) and 3-aminopyridine-modified electrode in a $5 \text{ mM Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ solution at $\text{pH}=5$.

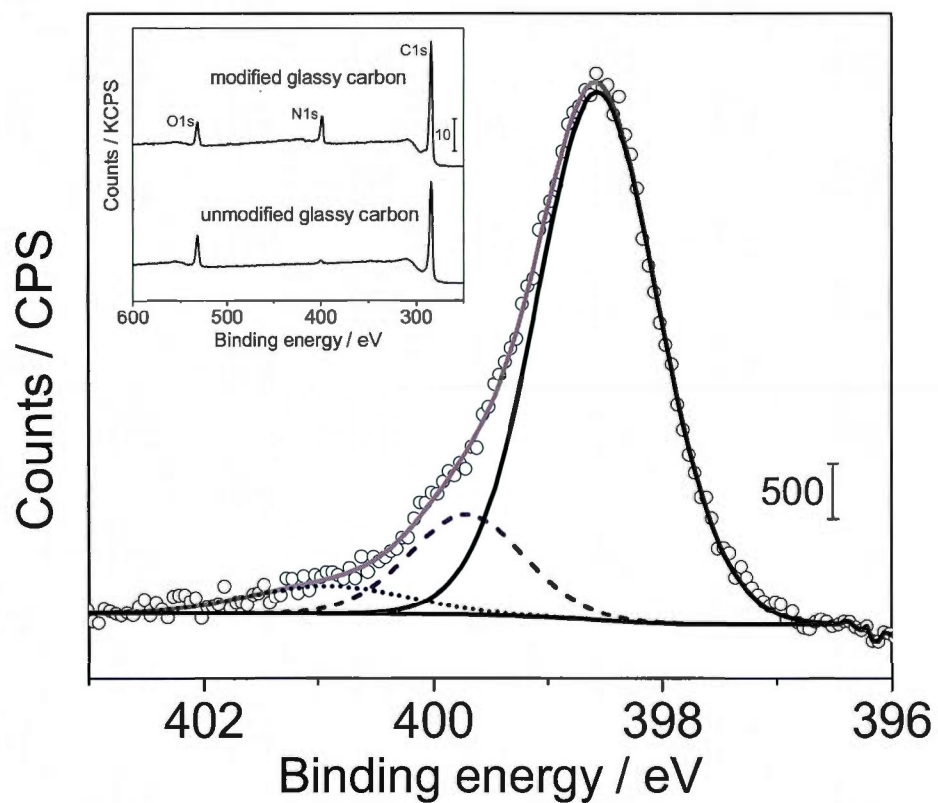


Figure 6. N1s core level spectrum of a glassy carbon electrode modified by cyclic voltammetry for 3 cycles at a scan rate of 50 mV s^{-1} between 0.6 and -0.8 V in 1 mM of 3-aminopyridine + $1 \text{ mM NaNO}_2/0.5 \text{ M HCl}$ after 30 s of reaction. Inset: XPS survey spectra of bare and pyridine-modified glassy carbon electrodes.

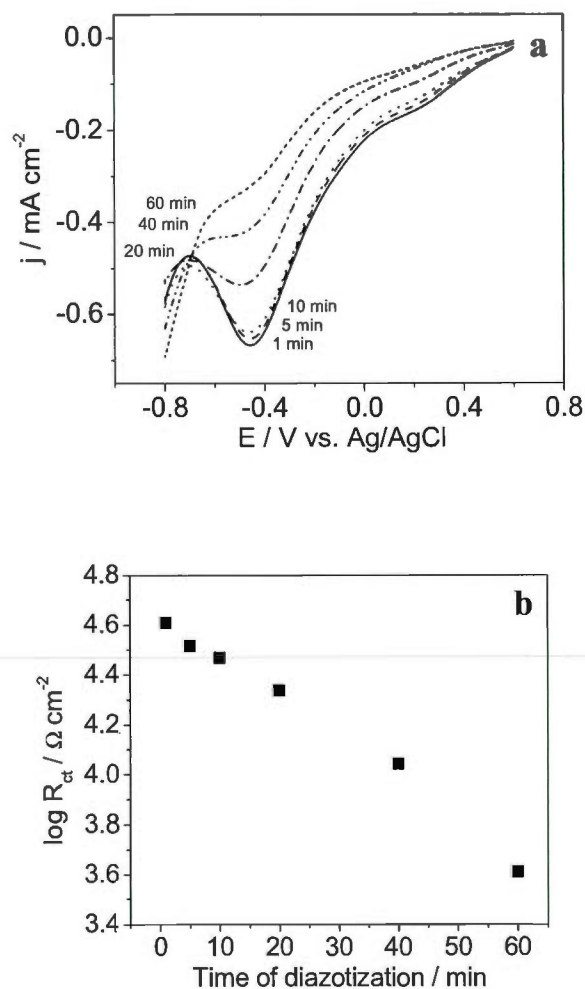


Figure 7. a) Cathodic branch of the cyclic voltammograms recorded at a scan rate of 50 mV s^{-1} for the reduction of 5 mM 3-aminopyridine + 10 mM of NaNO_2 in 0.5 M HCl . The initial potential is 0.6 V and only the first scan in the negative potential direction is shown. The diazotization reaction was carried out during period of times ranging from 1 to 60 min prior to recording the cyclic voltammogram; b) Plot of R_{CT} as a function of time. The R_{CT} values were estimated for a 3-aminopyridine-modified glassy carbon electrode by electrochemical impedance spectroscopy in a solution containing $5 \text{ mM Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ at $\text{pH}=5$.

SUPPORTING INFORMATION

FORMATION AND REACTIVITY OF 3-DIAZOPYRIDINIUM CATIONS AND INFLUENCE ON THEIR REDUCTIVE ELECTROGRAFTING ON GLASSY CARBON

Julia Agullo^a, Sylvain Canesi^a, Frank Schaper^b, Mario Morin^a and Daniel Bélanger^a

^a Département de Chimie, Université du Québec à Montréal, C. P. 8888, succursale Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3P8, Canada

^b Département de Chimie, Université de Montréal, C. P. 6128 succursale Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3J7, Canada

UV spectra of 3-hydroxypyridine, 3-chloropyridine and a mixture of 3-aminopyridine and NaNO₂ in HCl. The UV spectrum recorded 60 min after the addition of NaNO₂ in a solution containing 3-aminopyridine in 0.5 M HCl shows an adsorption band around 285 nm (Fig. S1). It was hypothesized that the adsorption band around 285 nm corresponds to a mixture of the diazonium cations generated and its hydrolyzed products. Figure S1 shows also UV spectra of 3-chloropyridine and 3-hydroxypyridine recorded in 0.5 M HCl which present one characteristic absorption band at 270 and 290 nm, respectively. The contribution of 3-chloropyridine in the mixture spectrum is slightly noticeable between 250 and 270 nm whereas the one of the 3-hydroxypyridine is observed above 270 nm. These results are in agreement with NMR analysis that demonstrates that the decomposition products are 3-hydroxypyridine and 3-chloropyridine (in minor proportions).

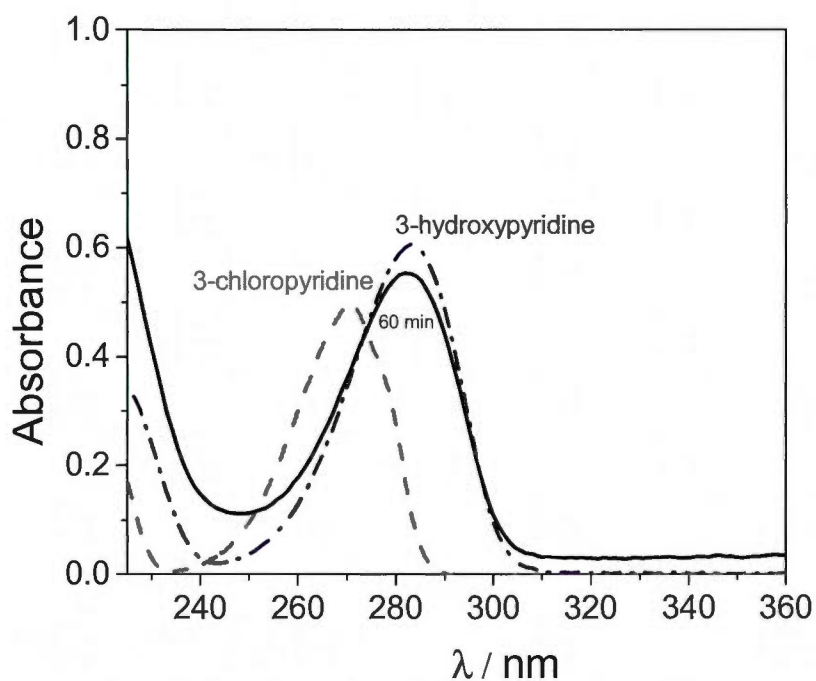


Figure S1. UV spectra of 1 mM 3-aminopyridine + 1 mM NaNO₂ in a 0.5 M HCl recorded after reaction for 60 min (solid line). The absorption spectra of 1 mM 3-hydroxypyridine (---) and 3-chloropyridine (gray ---) are also shown.

High-resolution mass spectrum of a solution containing a mixture of 3-aminopyridine and NaNO₂ in 0.5 M HCl recorded after 4 h. Figure S2 shows the high-resolution mass spectrum of a solution containing a mixture of 3-aminopyridine and NaNO₂ in 0.5 M HCl recorded after 4 h. Evidence for the presence of 3-hydroxypyridine is given by the peak for $[\text{C}_5\text{H}_6\text{NO}]^+ m+\text{H}^+/z = 96.0446$, diff = 2.26 ppm.

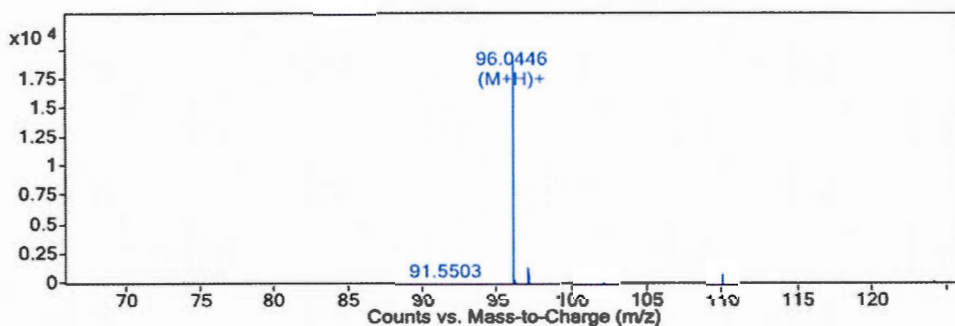


Figure S2. High-resolution mass-spectrum of 1 mM 3-aminopyridine + 1 mM NaNO₂ in a 0.5 M HCl after 4 h of reaction. 20 μL of the mixture dissolved in 500 μL of methanol was directly injected.

¹H NMR spectrum of 3-chloropyridine in DCl/D₂O. Figure S3 presents ¹H NMR spectrum of 3-chloropyridine in D₂O and in presence of deuterium chloride for a final concentration in DCl of 0.5 M. The spectrum presents four multiplets, with chemical shifts centered around 8.8, 8.6, 8.5 and 7.9 ppm, corresponding to protons on the aromatic ring of 3-chloropyridine.

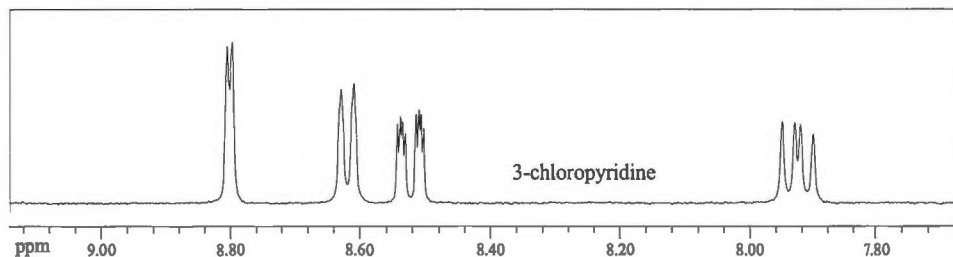


Figure S3. ^1H NMR spectra of 3-chloropyridine (30 M) in a 0.5 M DCl/D₂O solution.

Calculation of the rate constants for the formation and the decomposition of 3-diazopyridinium cations. Second order rate constants were determined with concentrations of 1 mM 3-aminopyridine and 1 mM NaNO₂ at 22°C. Disappearance of 3-aminopyridine (315 nm) and appearance of 3-diazopyridinium cations (285 nm) yielded identical rate constants. While other concentrations were not investigated in detail, reactions using 0.7 mM 3-aminopyridine and 1.3 mM NaNO₂ yielded comparable second-order rate constants. The rate constant k for the formation of 3-diazopyridinium cations was obtained by fitting the absorbance-time data from an average on 30 shots to an integrated second-order equation using OriginPro 8.0:

$$\frac{1}{A - A_{\text{inf}}} = \frac{k}{\Delta\epsilon \cdot \ell} \cdot t + \frac{1}{A_0 - A_{\text{inf}}} \quad \text{and} \quad \Delta\epsilon = \epsilon_{\text{amine}} - \epsilon_{\text{diazoxo}} = \frac{A_0}{C_0 \cdot \ell} - \frac{A_{\text{inf}}}{C_0 \cdot \ell}$$

where A is the absorbance at a selected wavelength, A_0 is the initial absorbance of the 3-aminopyridine solution, A_{inf} the absorbance at infinite time, ϵ_{amine} and $\epsilon_{\text{diazoxo}}$ are the molar extinction coefficients of the amine and the corresponding diazonium ion respectively and ℓ is the optical path length. The absorption of NaNO₂ in HCl is negligible for wavelength higher than 250 nm.

The concentration of the diazonium in the reaction mixtures was calculated from the integration of each NMR peaks at 22°C and from the assumption that the starting amine was mainly transformed into the diazonium ion. The observed rate constant k_{obs} for the decomposition of the diazonium cations was estimated by fitting the absorbance-time data to an integrated first-order equation using OriginPro 8.0:

$$\ln(C - C_{\text{inf}}) = -k_{\text{obs}} \cdot t + \ln(C_0 - C_{\text{inf}})$$

where C is the concentration of the diazonium ions obtained from the NMR spectra at each time, C_0 the initial concentration of diazonium ions and C_{inf} concentration of diazonium ions at infinite time.

Calculation of the surface coverage of the glassy carbon electrode by the grafted layer.

The surface coverage of the electrode by the grafted layer was estimated from the pyridine N 1s peak area/C 1s peak area ratio [1]. The ratio which takes into account unprotonated and protonated pyridine nitrogen is 12.1 at. %. Assuming the simplest case of a carbon atom surface density equal to that of basal plane graphite ($7.3 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$), the surface coverage was estimated at $8.8 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ using the following equation:

$$\Gamma = \frac{R}{C} \cdot 7.3 \cdot 10^{-9}$$

where $\frac{R}{C}$ is the ratio of the total pyridine area under the N 1s peak with respect to the C 1s peak.

Linear sweep voltammograms recorded after period of times ranging from 1 to 60 min in a solution containing 10 mM of NaNO₂ in 0.5 M HCl. Figure S4 shows the first linear sweep voltammogram for the nitrite reduction for different reaction times in acidic media. The onset of nitrite reduction occurred at around -0.3 V. The intensity of the reduction peak current around -0.6 V decreases continuously with the increase of the reaction time. The same trend is observed the diazonium reduction for different diazotization times.

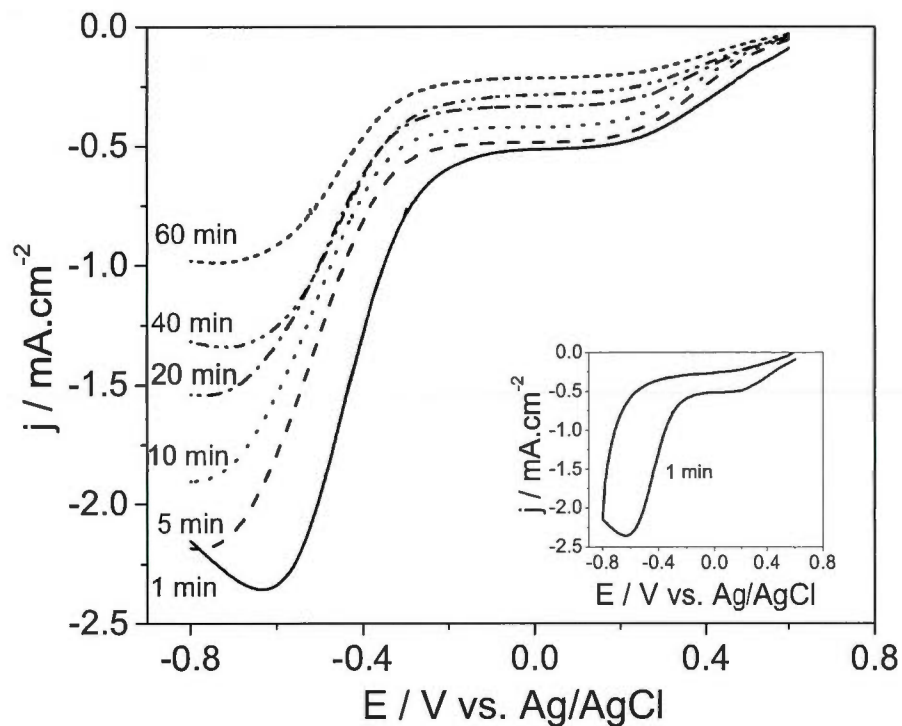


Figure S4. Linear sweep voltammograms recorded at a scan rate of 50 mV s^{-1} for the reduction of an aqueous 10 mM of $\text{NaNO}_2/0.5 \text{ M HCl}$ solution. The initial potential is 0.6 V and only the first scan in the negative potential direction is shown. The reaction between NaNO_2 and HCl was carried out during period of times ranging from 1 to 60 min prior to recording the linear sweep voltammogram. Inset: Cyclic voltammogram for the reduction of 10 mM of NaNO_2 after one min of reaction in 0.5 M HCl recorded at a scan rate of 50 mV s^{-1} .

Reference

- [1] Y.C. Liu, R.L. McCreery, Reactions of organic monolayers on carbon surfaces observed with unenhanced Raman spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 11254-9.

6.2 Modification of glassy carbon electrode by electrografting of *in situ* generated 3-diazopyridinium cations

Julia Agullo, Mario Morin and Daniel Bélanger*

Département de Chimie, Université du Québec à Montréal, Case postale 8888,
succursale centre-ville, Montréal, Québec, H3C 3P8, Canada

* Corresponding author. Tel.: +1 514 987 3000 #3909; fax: +1 514 987 4054.

E-mail address: belanger.daniel@uqam.ca (D. Bélanger)

publié dans Journal of the Electrochemical Society 2012, 159 (9), H758-H764.

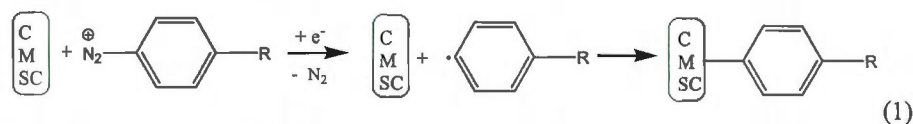
Abstract

The effect of various parameters on the grafting of pyridine, by electrochemical reduction of 3-diazopyridinium cations generated *in situ*, on a glassy carbon electrode was investigated. More specifically, the influence of 3-aminopyridine and NaNO_2 concentration used for the diazotization reaction and the influence of the grafting conditions such as time and potential used for reduction of the diazonium cations, were investigated by cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. The presence of immobilized pyridine at the electrode surface was demonstrated by X-ray photoelectron spectroscopy measurements and indirectly, by the blocking effect of the grafted layer. The best blocking effect is obtained for a diazotization reaction of 1 min. and 1 equivalent of sodium nitrite. As a general observation, when the time is increased and the reduction potential is made more negative, the higher blocking effect that is observed indicates a more compact layer and a higher surface coverage of the glassy carbon electrode. The apparent pK_a of the immobilized pyridine was determined by cyclic voltammetry in the presence of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ solution of different pHs and found to be equal to 5, which is close to the pK_a value (5.25) of pyridine in homogeneous solution.

Keywords: Pyridine; Glassy carbon; Diazonium; Electrografting; pK_a

Introduction

The functionalization of surfaces by reduction of diazonium salts is currently attracting a lot of interest due to their potential applications [1] in chemical sensors and biosensors [2], catalysis [3], energy storage [4], and surface stabilization [5]. The reduction of diazonium salts is a simple and rapid process which involves the generation of the corresponding radicals at the electrode surface (carbon (C), metal (M) or semiconductor (SC)) and the formation of a covalent bond [6, 7] (Eq. 1).



The diazonium cations can be generated either in the electrochemical cell or in a reaction flask by reaction of the corresponding amine with an appropriate diazotization reagent. The procedure is versatile because it can be used on different substrates (eg. carbon [8-12], metal [5, 13-18] and semiconductor [19-23]) and in different media (eg. water [24-27], organic [28-32], and ionic liquids [33-35]). Several substituted phenyl groups have been grafted on carbon [24, 28, 30-32, 36, 37] or gold electrodes [15, 16]. However, the number of studies dealing with the formation of diazopyridinium cations and their stability for the electrochemical or chemical modification of an electrode surface are more limited [25-27, 38, 39]. Interestingly, modified electrodes with pyridine groups and other nitrogen-based heterocycles, allow further chemical modification on the attached groups [25, 40], complexation of metallic ions [39, 41-45] and could be used to develop electrocatalytic sites [42, 45-47].

Pyridine has been chemically grafted on single walled carbon nanotubes (SWNTs) by reaction with 4-diazopyridinium cations generated *in situ* and the resulting pyridine-functionalized SWNTs have been shown to act as a gelator to form hydrogels of poly(acrylic acid) [25]. The reactivity of 3-aminopyridine, 2-aminopyridine and 2-amino-3-methylpyridine in a diazonium-based functionalization with SWCNTs has been investigated

and it has been found that only 3-aminopyridine was successful grafted to yield functionalized SWCNTs [27]. Alternately, pyridine has been recently electrografted on glassy carbon using the diazonium modification method with 3-aminopyridine in acetonitrile at 0°C [39]. The surface concentration of the pyridine groups and the barrier properties of the modified glassy carbon electrodes in the presence of redox probes were determined before and after complexation with ruthenium metal cations. Recently, we reported the modification of glassy carbon by electrochemical reduction of *in situ* generated 3-diazopyridinium cations in acid media at room temperature [26, 38]. The formation and reactivity of 3-diazopyridinium cations and their stability under experimental conditions used for electrografting of pyridine groups were investigated [26].

The present work builds on recent studies on pyridine-modified electrodes by electrochemical reduction of diazonium salts [26, 38, 39] and focuses on the influence of the grafting reaction parameters, such as time and reduction potential, amine and nitrite concentrations, on the electrografting efficiency and the resulting grafted layer by the modification of glassy carbon from the reduction of 3-diazopyridinium cations generated *in situ* in aqueous acidic media at ambient temperature. The electrografting process and the resulting modified electrodes were characterized by cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. Preliminary results related to the present study have been published elsewhere [38]. Here, a correlation is also established between electrochemical and X-ray photoelectron spectroscopy data and the influence of grafting conditions on the nature of grafted moieties is discussed. The apparent pK_a of grafted pyridine groups was determined and compared to that of the solution-phase value.

Experimental

Reagents. 3-aminopyridine (Alfa Aesar) was purified by column chromatography (silica/ethyl acetate). Sodium nitrite, potassium ferricyanide, potassium ferrocyanide, and potassium chloride were used as received from Aldrich, (99%+).

Preparation and modification of glassy carbon electrodes. The glassy carbon electrode was obtained from Bioanalytical Systems Inc. ($d = 3$ mm). All potentials were reported versus the Ag/AgCl reference electrode ($E^0 = 0.199$ V vs. NHE) and a platinum gauze was used as counter electrode for all experiments. The glassy carbon electrode surface was cleaned by polishing with Buehler 1 μm alumina slurry (Tech-Met Canada). Then, the electrode was rinsed with Nanopure water followed by 5 min. of sonication to remove impurities. Glassy carbon electrodes were modified by cyclic voltammetry from 3-diazopyridinium cations in a 0.5 M HCl solution. In order to generate *in situ* diazonium cations, an appropriate amount of NaNO_2 was added to the 3-aminopyridine/0.5 M HCl solution under vigorous stirring. To avoid the diazonium decomposition, the glassy carbon electrode was immersed in the reagent solution exactly 1 min. after NaNO_2 addition [26]. For modification by cyclic voltammetry, a potential of 0.8 (or 0.6) V was applied for 10 s and then the glassy carbon electrode was cycled 3 times between 0.8 (or 0.6) and -0.8 V at 50 mV s^{-1} . For potentiostatic modification, a potential of -0.5 or -0.8 V was applied for either 30 or 240 s. The stirring was turned off a few seconds before the electrochemical experiment. After grafting, the electrodes were abundantly rinsed and ultrasonication (5 min. in Nanopure water) was performed to remove all adsorbed molecules, which might remain on the glassy carbon electrodes. Finally, the electrodes were characterized in a solution containing a redox system (5 mM potassium ferricyanide/5 mM potassium ferrocyanide, 0.1 M KCl, adjusted to various pH with KOH and HCl). All solutions were prepared using Nanopure water ($\rho > 18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) and degassed by bubbling with nitrogen (grade 4.8) for 30 min. before each experiment.

Instrumentation and procedures. Electrochemical measurements were performed in a one-compartment cell using a three-electrode configuration. Cyclic voltammetry was carried out using an electrochemical interface SI1480 (Solartron Instruments). Electrochemical

impedance spectroscopy (EIS) measurements were performed in aqueous solutions containing the electroactive probes at open circuit potential in the 100 kHz to 0.5 Hz frequency range using a 10 mV sine-wave amplitude and were controlled by the Zplot software (Scribner Associates, version 1.2). The Zview software (Scribner Associates, version 1.2) was used to analyze the impedance data.

The XPS spectra obtained on glassy carbon plates were collected on AXIS 165 spectrometer (Kratos Analytical). The base pressure in the analytical chamber was lower than 3×10^{-8} Pa. Monochromatic Al K $_{\alpha}$ source ($h\nu = 1486.6$ eV) was used at a power of 210 W. The analysis spot was 300×700 μm . The survey scans were collected for binding energy spanning from 1100 eV to 0 with analyzer pass energy of 160 eV and a step of 0.35 eV. For the high-resolution spectra, the pass-energy was 20 eV with a step of 0.1 eV. No charge neutralization was required. The binding energy scale was set relative to the C 1s binding energy at 284.5 eV. Core level spectra were used to evaluate the atomic concentrations of the species present at the glassy carbon electrode surface. The atomic concentrations (at. %) of each individual element were determined from the relative peak areas of the spectra and the corresponding sensitivity factors according to:

$$\text{at. \%} = \frac{A_i/S_i}{\sum_i A_i/S_i} \quad (2)$$

where A_i is the peak area of the element i and S_i is the sensitivity factor for this element. S_i values of 1.0, 1.71 and 2.8 and 3.2 were used for C 1s, N 1s, O 1s and Cl 2p, respectively.

The surface coverage of the electrode by the grafted layer was estimated from the pyridine N1s peak area/C1s peak area ratio [29]. The ratio takes into account deprotonated and protonated pyridine. Assuming the simplest case of a carbon atom surface density equal to that of basal plane graphite ($7.3 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$), the surface coverage was estimated by using the following equation:

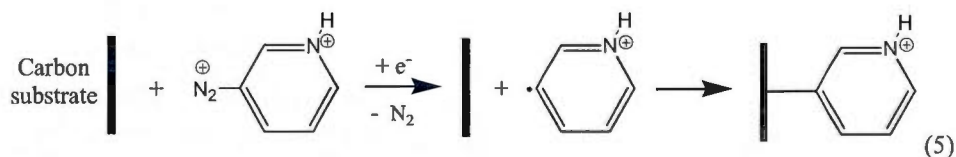
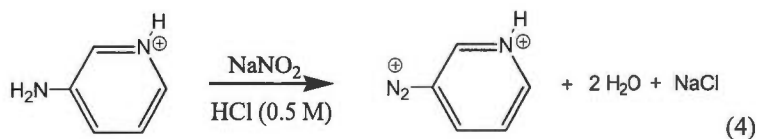
$$\Gamma = \frac{R}{C} \cdot 7.3 \times 10^9 \quad (3)$$

where $\frac{R}{C}$ is the ratio of the total pyridine area under the N 1s peak with respect to the C 1s peak.

Results and discussion

Electrochemical modification of surface by reduction of *in situ* generated diazonium cations has become very popular in the recent years [1]. However, the influence of diazotization conditions on the grafting process has not yet been investigated in great details. Such studies would be especially important in the case of pyridine diazonium ions that have been found to be relatively unstable [26]. Accordingly, the objective of the present study is to get more insight in the effect of the diazotization conditions on the nature of the resulting grafted pyridine layers.

Electrochemical grafting from in situ generated 3-diazopyridinium cations by cyclic voltammetry. The first negative going cyclic voltammetry scan provides information concerning the potential necessary to reduce *in situ* generated 3-diazopyridinium cations (Eq. 4). Figure 1 shows that when a glassy carbon electrode is scanned from 0.8 to -0.8 V, a typical irreversible reduction wave is observed at approximately -0.45 V during the first negative scan corresponding to the reduction of 3-diazopyridinium cations to pyridinium radicals and subsequently to the formation of a covalent bond [6, 7] between a carbon atom of the substrate and the pyridinium cation (Eq. 5) as already demonstrated for electrodes modified by using diazonium ions [1]. During the following scans, this cathodic peak decreases and disappears indicating that the surface of the glassy carbon electrode is blocked by a grafted organic layer [6].



Influence of the electroreduction conditions on the efficiency of the electrochemical grafting. To further investigate carbon modification by pyridine, potentiostatic depositions were performed at -0.5 V, which is near the potential of the cathodic peak observed during the first negative scan (Figure 1) and arbitrarily for a potential 300 mV more negative at -0.8 V [24, 28]. Glassy carbon electrodes were also modified for 30 and 240 s in order to study the influence of time. The modified electrodes were characterized by cyclic voltammetry (Fig. 2a) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) (Fig. 2b) in order to evaluate their blocking properties. Indeed, the presence of a grafted layer on a glassy carbon surface can be demonstrated by these two techniques in the presence of the $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redox system and the relative amount of grafted materials at the electrode surface can be indirectly evaluated [31]. Figure 2a shows that the bare glassy carbon electrode presents a quasi reversible redox behavior attributed to the reduction and oxidation of the $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redox probes. In the case of the pyridine-modified electrodes, the electrochemical responses for the $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redox system is affected. Figure 2a shows that if potential is set close to the value of the peak corresponding to the reduction of 3-diazopyridinium cations (-0.5 V), the blocking effect is not significant indicating that the grafting is quite inefficient. If the potential is set at a more negative value (-0.8 V), the grafting efficiency is slightly improved for 30 s and for 240 s the redox waves for the $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redox system almost disappear indicating that the glassy carbon surface is almost entirely covered by a layer of chemisorbed pyridine molecules. The behavior of the electrode modified by cyclic voltammetry is also shown for comparison purposes, but its blocking effect is less important than for the electrode modified at -0.8 V for 240 s. To support these conclusions, EIS measurements were performed. Figure 2b shows the Nyquist plot for the unmodified electrode that presents a semicircle corresponding to a charge transfer resistance for the $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redox reaction for the high frequencies and for the low frequencies, a slope of 45° (Warburg diffusion) which corresponds to diffusion limitation of the system [30]. This response is the typical one of a simple redox reversible reaction. The diameter of the semicircle is used to determine the charge transfer resistance (R_{CT}) of the redox reaction and the blocking properties of the grafted layer [30]. A high value of R_{CT} indicates a strong blocking effect of the film. The evolution of the R_{CT} values is consistent with the cyclic voltammetry data (Fig. 2a).

Influence of the parameters of the diazotization reaction on the efficiency of the electrochemical grafting. Figure 3a shows the cathodic branch of the first scan for the reduction of the diazonium cations formed after one min. for several concentrations of 3-aminopyridine. The increase of the current density at -0.45 V can be explained by the fact that a higher amine concentration involves a higher diazonium cations concentration (Eq. 4) and the current density of the cathodic peak is related to this concentration. Figure 3b shows the R_{CT} values calculated from EIS measurements in the presence of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ for the different modified electrodes. It can be observed that the R_{CT} values and thus the blocking effect of the grafted layer increases with the 3-aminopyridine concentration indicating that the grafting is more important for higher diazonium cations concentrations. The R_{CT} values reach a plateau, which suggests that the growth of the layer might be limited to a given thickness due to its low electronic conductivity [37].

The effect of NaNO_2 concentration on the diazotization reaction was also investigated and its influence on the grafting efficiency by electrochemical reduction of the corresponding diazonium cations was discussed. Figure 4a shows the cathodic branch of the first scan for the reduction of the diazonium cations formed after one min. for various equivalents of NaNO_2 . As in the case of an increasing amine concentration, when the number of NaNO_2 equivalents used to form the corresponding diazonium cation is increased, the current density at -0.45 V becomes more important. The significant increase of the current density when the nitrite concentration is changed from 1 to 10 equivalents could be due to a higher diazonium ions concentration in the solution. However, a more likely explanation is that the current observed at -0.45 V is not only due to the reduction of diazonium cations but also to the reduction of the excess of sodium nitrite that has not reacted with the amine. The inset of Figure 4a shows the cyclic voltammograms for the reduction of the amine with 50 mM of nitrite and for a 50 mM nitrite solution. The onset of nitrite reduction occurs at around 0.4 V and the second wave for the reduction of nitrite is close to that of the diazonium cations [26]. This allows us to conclude that both the reduction of the diazonium cations and nitrite anions contribute to the observed current. Figure 4b shows the R_{CT} values calculated from EIS measurements in the presence of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ for the different corresponding modified electrodes. It can be observed that an increase of the number of NaNO_2 equivalents leads to a

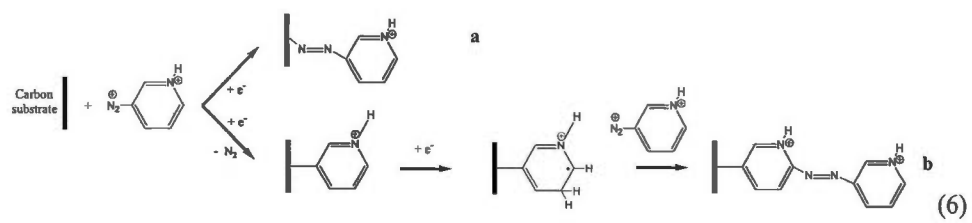
decrease of R_{CT} values and thus to a weaker blocking effect. This behavior was also previously observed for concentrations five times smaller of both reactants [38] and this result can be explained as follows. The addition of an excess of NaNO_2 in the grafting solution can insure the complete transformation of the starting amine into the diazonium ions and it can be expected that the diazonium cations concentration slightly increased when the number of nitrite equivalent is changed from 1 to 2 [26]. However, the diazonium cations concentration is limited by the amine concentration (5 mM) and a larger excess leaves unreacted NaNO_2 in solution. It appears that the reduction of the excess of unreacted NaNO_2 contributes more to the observed current and since a smaller fraction of the current is used for the reduction of the diazonium cations, this leads to a lower grafting efficiency. To conclude, the data of Figure 4 demonstrate that it is not necessary to have an excess of NaNO_2 to have a good grafting efficiency.

XPS characterization of modified glassy carbon electrodes. In order to characterize further the pyridine-modified electrodes, XPS measurements were performed to determine their electronic properties and to estimate their surface concentration of pyridine moieties. The inset of Figure 5 presents XPS survey spectra for unmodified and modified glassy carbon electrode, characterized in both cases by the presence of C 1s (285 eV) and O 1s (530 eV) peaks and for the modified electrode only, an additional N 1s peak (400 eV). This is a good indication that pyridine was successfully grafted at the glassy carbon substrate. A high-resolution spectrum of the N region was recorded and one example is shown in Figure 5. The N 1s core level spectrum for the pyridine-modified electrode can be separated into four contributions. The main peak at 398.5 eV is attributed to the neutral nitrogen of pyridine [48] which accounts for 59.1 % of the total nitrogen and the peak at 401.5 eV corresponds to protonated pyridine [49] representing 9.5 % of the total nitrogen. In HCl, the nitrogen atom in the ring of 3-aminopyridine (pyridinium) is protonated and the nitrogen of the amino group (anilinium) remains deprotonated because the pK_a are 6.03 for the pyridinium form and -1.38 for the pyridinium and anilinium moieties at 20°C [26, 50]. Thus, the pyridine is originally protonated in our modification conditions but a significant fraction of the surface-bound pyridine groups are neutralized, as the electrode is rinsed with Nanopure water. The fact that chloride ions are detected by XPS, and for which the atomic concentration is given in Table

1, indicates the presence of pyridinium cations. However, the low Cl concentration relative to that of the pyridinium suggests the presence of other counter anions, presumably carbonate which is detectable in the C 1s core level spectra (not shown). The binding energy of the third peak at 399.6 eV corresponds to azo bridges [51] which are formed during the electrode modification [30, 52, 53] in a proportion of 22.8 % of the total nitrogen. This percentage is comparable to the one of 20 % found for this type of molecule [39] and to the one of 25 % for 4-nitrophenyl groups electrografted on a glassy carbon electrode by using the corresponding diazonium cations [28].

Equations 6 a and b illustrate two pathways to the formation of azo bridges in the film by the reaction of the diazonium species directly on the surface in a coupling reaction (a) [30, 53] or on the first grafted layer taking account preferential attack on the grafted ring which is controlled by activating and ortho/para-directing effects of the nitrogen of the ring (b) [52, 53]. The origin of the higher binding energy peak in the N 1s region (at ca. 406.6 eV) is unclear. Its proportion of 8.6 % of the total nitrogen is comparable to the one of the protonated nitrogen of the pyridine. This peak might be due to some nitro type [54] from chemisorbed nitrogen oxides [55]. The pyridine-N-oxide species could be formed by pyridine structures combined with oxygen resulting from oxidation of the pyridine functional groups during storage in air before XPS analysis.

The pyridine surface coverage of the electrode (Γ) was estimated from the peak area of pyridine nitrogen peaks at 398.5 and 401.5 eV and the C 1s peak [26, 29]. For the glassy carbon electrode modified by cyclic voltammetry (Fig. 1), the surface coverage can be estimated at $7.7 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$. It is important to notice that the estimation of Γ by XPS can be considered as semi-quantitative and that it is likely to underestimate the pyridine surface coverage of the glassy carbon electrode [56]. However, this value suggests that the equivalent of a monolayer of pyridine is immobilized at the glassy carbon surface taking into account the higher packing density for pyridine of $6.7 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ [57].



General discussion

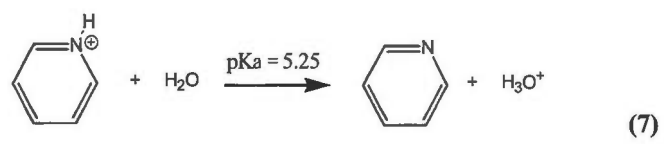
Grafting efficiency of 3-diazopyridinium cations related to the surface coverage of pyridine. Table 1 compares surface coverage (Γ) and charge transfer resistance values (R_{CT}) determined by XPS analyzes and electrochemical measurements, respectively, for the electrode modified by cyclic voltammetry (Fig. 1) and the two electrodes modified potentiostatically at -0.8 V for 30 and 240 s. Concerning the pyridine surface coverage (Γ), the observed values (from 7.0×10^{-10} to 8.7×10^{-10} mol cm $^{-2}$) suggest the presence of close to a monolayer for all modified electrodes [57]. The R_{CT} values seems to indicate the presence of a film which behaves like a more or less porous physical barrier but does not allow us to confirm the presence of either a mono or multilayers. However, a correlation of the XPS and EIS measurements will be made below to get more insight in the nature of the grafted layer.

The effect of grafting time on the surface coverage values suggests that the grafting rate decreases after 30 s. [16]. This is also demonstrated by the cyclic voltammogram of Fig. 1 which shows a decrease of the current density peak for the second scan. Since the grafted layer is not very conductive, the rate of the diazonium reduction at the electrode surface decreases when the first layer is deposited, contrary to some aryl groups, which lead to the formation of a conductive layer [53, 58]. Increasing the deposition time allows more molecules to be grafted but another parameter that must be considered is the fact that the 3-diazopyridinium cations are not stable in solution and their decomposition into 3-hydroxypyridine occurs quickly with a rate constant of 53×10^{-3} s $^{-1}$ at 22°C [26]. Two other reactions can compete with pyridine grafting process; the azo bridge reaction formation (Eq. 3.6) and the nitrite reduction (*vide supra*). The percentage of azo bridges (at 399.6 eV) is between 21 and 23 % for the three modified electrodes and it is close to the one reported for a pyridine-modified electrode by electrografting in acetonitrile [39]. This indicates that changing the modification conditions does not affect the nature of the grafted species.

It is interesting to notice that the surface coverage of the three modified electrodes determined from XPS are consistent with R_{CT} values evaluated from EIS experiments (Table 1). The slight increase of surface coverage indicates that a thicker film is formed [37]. However, the larger increase for R_{CT} values determined from EIS experiments in comparison

to that of the surface coverage for electrodes modified by cyclic voltammetry and potentiostatically at -0.8 V for 240 s is consistent with the presence of a more porous grafted layer in the first case which allows the redox probes to reach the surface whereas a more homogenous and compact grafted layer is formed in the second case. These results demonstrate that it is possible to obtain a relative good control of surface coverage and blocking properties by changing the electrochemical grafting conditions such as the applied potential and the grafting time.

Influence of the solution pH in the presence of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ as redox probes on the blocking efficiency of the grafted layer. Figure 6a shows the cyclic voltammograms in the presence of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ in solutions of different pHs for a glassy carbon electrode modified at -0.8 V for 30 s. At pH 3, a slight blocking effect is observed. When the pH is increased, this blocking effect becomes more pronounced to a point that for $\text{pH} = 9$ the electrochemical response of the redox probe has almost disappeared. This set of experiments was performed with the same modified electrode and obviously the pyridine surface coverage is constant. Consequently, this evolution is due to the barrier effect of the grafted layer and the absence (at high pH) and presence (at low pH) of electrostatic interactions between the modified surface and the electroactive probes [24, 30, 36, 39, 59]. It is important to keep in mind that in some cases, the pK_a of the immobilized and the soluble forms might differ [24, 30, 59]. In order to estimate the apparent pK_a of the surface grafted pyridine groups, the variation of the cathodic peak current with the solution pH can be analyzed and is reported on Figure 6b. The apparent pK_a value of the immobilized pyridine was estimated using the method of the inflection points of the curve [24, 30, 36, 59] and a value of 5 was found. For this molecule, this value is close to the one of the pyridine in solution (5.25 [60], Eq. 7). At pH below 5, the electrostatic interaction between the positively charged pyridine ring on the electrode and the negatively charged redox probes allows the diffusion of the $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ through the layer and an increase of the cathodic peak current [30, 36, 39]. Moreover, in the presence of a monolayer of grafted groups composed of aromatic molecules, electron transfer between redox probes and glassy carbon electrode can also occur by electron tunneling through the organic layer [61]. In the case of neutral and basic pH, the grafted layer is neutral and acts as a physical barrier for the $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ species and passivates the electrode surface [19].



Conclusion

Glassy carbon electrodes were modified by electrochemical reduction of 3-diazopyridinium cations generated *in situ* in acid media at room temperature. XPS, cyclic voltammetry and EIS measurements confirmed the presence of immobilized pyridine groups. It is possible to achieve a relative control of the grafted layer by changing the grafting time and the electrografting potential. An increase of the time and of the reduction potential (in the range of the grafting peak) involves higher blocking properties and surface coverage of the immobilized pyridine. The effect of amine concentration on the blocking behavior of the grafted layer shows that an increase of the amine concentration leads to more important grafting. However an excess of NaNO_2 , in the grafting solution yields a decrease of the grafting efficiency. It appears that an excess of NaNO_2 does not strongly affect the grafted layer but using only 1 equivalent of NaNO_2 during the diazotization reaction of 3-aminopyridine allows an efficient electrochemical grafting. This study showed that it is possible to immobilize pyridine moieties at glassy carbon surface using simple conditions to obtain a relatively thin homogeneous grafted layer with high blocking properties. The study of influence of solution pH in the presence of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ as redox probes allowed to estimate the apparent pK_a value of the immobilized pyridine to 5. The application of pyridine-modified electrode in selected electrochemical processes is currently investigated in our laboratory and the results will be reported elsewhere in due time.

Acknowledgements

Financial support from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (Strategic and Discovery Grant) is acknowledged for this project and Dimitre Karpuzov (U. of Alberta) is thanked for XPS measurements.

References

- [1] D. Bélanger, J. Pinson, Electrografting: a powerful method for surface modification, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 3995-4048.
- [2] J.J. Gooding, Advances in interfacial design for electrochemical biosensors and sensors: Aryl diazonium salts for modifying carbon and metal electrodes, *Electroanalysis* 20 (2008) 573-82.
- [3] J. Marwan, T. Addou, D. Bélanger, Functionalization of glassy carbon electrodes with metal-based species, *Chem. Mat.* 17 (2005) 2395-403.
- [4] G. Pognon, T. Brousse, L. Demarconnay, D. Bélanger, Performance and stability of electrochemical capacitor based on anthraquinone modified activated carbon, *J. Power Sources* 196 (2011) 4117-22.
- [5] C. Combellas, M. Delamar, F. Kanoufi, J. Pinson, F.I. Podvorica, Spontaneous grafting of iron surfaces by reduction of aryldiazonium salts in acidic or neutral aqueous solution. Application to the protection of iron against corrosion, *Chem. Mat.* 17 (2005) 3968-75.
- [6] M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, J.M. Savéant, Covalent modification of carbon surfaces by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 5883-4.
- [7] P. Allongue, M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson, J.M. Savéant, Covalent modification of carbon surfaces by aryl radicals generated from the electrochemical reduction of diazonium salts, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 201-7.
- [8] M. Ceccato, L.T. Nielsen, J. Iruthayaraj, M. Hinge, S.U. Pedersen, K. Daasbjerg, Nitrophenyl Groups in Diazonium-Generated Multilayered Films: Which are Electrochemically Responsive?, *Langmuir* 26 (2010) 10812-21.
- [9] B.P. Corgier, C.A. Marquette, L.J. Blum, Diazonium-protein adducts for graphite electrode microarrays modification: Direct and addressed electrochemical immobilization, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 18328-32.
- [10] J. Lehr, B.E. Williamson, A.J. Downard, Spontaneous grafting of nitrophenyl groups to planar glassy carbon substrates: Evidence for two mechanisms, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 6629-34.

- [11] K. Morita, A. Yamaguchi, N. Teramae, Electrochemical modification of benzo-15-crown-5 ether on a glassy carbon electrode for alkali metal cation recognition, *J. Electroanal. Chem.* 563 (2004) 249-55.
- [12] Y.R. Leroux, F. Hui, J.M. Noël, C. Roux, A.J. Downard, P. Hapiot, Design of robust binary film onto carbon surface using diazonium electrochemistry, *Langmuir* 27 (2011) 11222-8.
- [13] A. Benedetto, M. Balog, P. Viel, F. Le Derf, M. Sallé, S. Palacin, Electro-reduction of diazonium salts on gold: Why do we observe multi-peaks?, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 7117-22.
- [14] G. Chamoulaud, D. Bélanger, Spontaneous derivatization of a copper electrode with in situ generated diazonium cations in aprotic and aqueous media, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 7501-7.
- [15] D.M. Shewchuk, M.T. McDermott, Comparison of diazonium salt derived and thiol derived nitrobenzene layers on gold, *Langmuir* 25 (2009) 4556-63.
- [16] A. Laforgue, T. Addou, D. Bélanger, Characterization of the deposition of organic molecules at the surface of gold by the electrochemical reduction of aryldiazonium cations, *Langmuir* 21 (2005) 6855-65.
- [17] A. Adenier, M.C. Bernard, M.M. Chehimi, E. Cabet-Deliry, B. Desbat, O. Fagebaume, J. Pinson, F. Podvorica, Covalent modification of iron surfaces by electrochemical reduction of aryldiazonium salts, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 4541-9.
- [18] M. Ceccato, A. Bousquet, M. Hinge, S.U. Pedersen, K. Daasbjerg, Using a Mediating Effect in the Electroreduction of Aryldiazonium Salts To Prepare Conducting Organic Films of High Thickness, *Chem. Mat.* 23 (2011) 1551-7.
- [19] J. Pinson, F. Podvorica, Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts, *Chem. Soc. Rev.* 34 (2005) 429-39.
- [20] M.P. Stewart, F. Maya, D.V. Kosynkin, S.M. Dirk, J.J. Stapleton, C.L. McGuinness, D.L. Allara, J.M. Tour, Direct Covalent Grafting of Conjugated Molecules onto Si, GaAs, and Pd Surfaces from Aryldiazonium Salts, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2003) 370-8.
- [21] B.S. Flavel, A.J. Gross, D.J. Garrett, V. Nock, A.J. Downard, A simple approach to patterned protein immobilization on silicon via electrografting from diazonium salt solutions, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2 (2010) 1184-90.

- [22] J. Rappich, A. Merson, K. Roodenko, T. Dittrich, M. Gensch, K. Hinrichs, Y. Shapira, Electronic properties of Si surfaces and side reactions during electrochemical grafting of phenyl layers, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 1332-7.
- [23] J. Charlier, S. Palacin, J. Leroy, D. Del Frari, L. Zagonel, N. Barrett, O. Renault, A. Bailly, D. Mariolle, Local silicon doping as a promoter of patterned electrografting of diazonium for directed surface functionalization, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 3136-42.
- [24] S. Baranton, D. Bélanger, Electrochemical derivatization of carbon surface by reduction of in situ generated diazonium cations, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 24401-10.
- [25] M.K. Bayazit, L.S. Clarke, K.S. Coleman, N. Clarke, Pyridine-functionalized single-walled carbon nanotubes as gelators for poly(acrylic acid) hydrogels, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 15814-9.
- [26] J. Agullo, S. Canesi, F. Schaper, M. Morin, D. Bélanger, Formation and Reactivity of 3-Diazopyridinium Cations and Influence on Their Reductive Electrografting on Glassy Carbon, *Langmuir* 28 (2012) 4889-95.
- [27] H. Leinonen, M. Lajunen, Fascinating distinct reactivity of 3- or 2-aminopyridines with carbon nanotubes, *Chemical Engineering Journal* 172 (2011) 557-63.
- [28] S. Baranton, D. Bélanger, In situ generation of diazonium cations in organic electrolyte for electrochemical modification of electrode surface, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 6961-7.
- [29] Y.C. Liu, R.L. McCreery, Reactions of organic monolayers on carbon surfaces observed with unenhanced Raman spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 11254-9.
- [30] C. Saby, B. Ortiz, G.Y. Champagne, D. Bélanger, Electrochemical Modification of Glassy Carbon Electrode Using Aromatic Diazonium Salts. 1. Blocking Effect of 4-Nitrophenyl and 4-Carboxyphenyl Groups, *Langmuir* 13 (1997) 6805-13.
- [31] M. D'Amours, D. Bélanger, Stability of substituted phenyl groups electrochemically grafted at carbon electrode surface, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 4811-7.
- [32] K.K. Cline, L. Baxter, D. Lockwood, R. Saylor, A. Stalzer, Nonaqueous synthesis and reduction of diazonium ions (without isolation) to modify glassy carbon electrodes using mild electrografting conditions, *J. Electroanal. Chem.* 633 (2009) 283-90.
- [33] J. Ghilane, P. Martin, O. Fontaine, J.C. Lacroix, H. Randriamahazaka, Modification of carbon electrode in ionic liquid through the reduction of phenyl diazonium salt. Electrochemical evidence in ionic liquid, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1060-3.

- [34] P. Actis, G. Caulliez, G. Shul, M. Opallo, M. Mermoux, B. Marcus, R. Boukherroub, S. Szunerits, Functionalization of glassy carbon with diazonium salts in ionic liquids, *Langmuir* 24 (2008) 6327-33.
- [35] C. Liang, J.F. Huang, Z. Li, H. Luo, S. Dai, A diazonium salt-based ionic liquid for solvent-free modification of carbon, *Eur. J. Org. Chem.* (2006) 586-9.
- [36] T. Breton, D. Bélanger, Modification of carbon electrode with aryl groups having an aliphatic amine by electrochemical reduction of in situ generated diazonium cations, *Langmuir* 24 (2008) 8711-8.
- [37] P.A. Brooksby, A.J. Downard, Electrochemical and atomic force microscopy study of carbon surface modification via diazonium reduction in aqueous and acetonitrile solutions, *Langmuir* 20 (2004) 5038-45.
- [38] J. Agullo, M. Morin, D. Belanger, Modification of Glassy Carbon Electrode with Pyridine, *ECS Trans.* 35 (2011) 19-26.
- [39] A. Yeşildag, D. Ekinici, Covalent attachment of pyridine-type molecules to glassy carbon surfaces by electrochemical reduction of in situ generated diazonium salts. Formation of ruthenium complexes on ligand-modified surfaces, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 7000-9.
- [40] C. Silien, M. Buck, G. Goretzki, D. Lahaye, N.R. Champness, T. Weidner, M. Zharnikov, Self-assembly of a pyridine-terminated thiol monolayer on Au(111), *Langmuir* 25 (2009) 959-67.
- [41] A. Aramata, S. Takahashi, G. Yin, Y. Gao, Y. Inose, H. Mihara, A. Tadjeddine, W.Q. Zheng, O. Pluchery, A. Bittner, A. Yamagishi, Ligand grafting method for immobilization of metal complexes on a carbon electrode, *Thin Solid Films* 424 (2003) 239-46.
- [42] T. Atoguchi, A. Aramata, A. Kazusaka, M. Enyo, Electrocatalytic activity of CoII TPP-pyridine complex modified carbon electrode for CO₂ reduction, *J. Electroanal. Chem.* 318 (1991) 309-20.
- [43] C.D. Ellis, L.D. Margerum, R.W. Murray, T.J. Meyer, Oxidative electropolymerization of polypyridyl complexes of ruthenium, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 1283-91.
- [44] F. Geneste, C. Moinet, G. Jezequel, First covalent attachment of a polypyridyl ruthenium complex on a graphite felt electrode, *New J. Chem.* 26 (2002) 1539-41.

- [45] H. Tanaka, A. Aramata, Aminopyridyl cation radical method for bridging between metal complex and glassy carbon: Cobalt(II) tetraphenylporphyrin bonded on glassy carbon for enhancement of CO₂ electroreduction, *J. Electroanal. Chem.* 437 (1997) 29-35.
- [46] A.D. Pauric, B.J. MacLean, E.B. Easton, Fe-N/C oxygen reduction catalysis prepared by covalent attachment of 1,10-phenanthroline to a carbon surface, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) B331-B6.
- [47] R.D.L. Smith, P.G. Pickup, Nitrogen-rich polymers for the electrocatalytic reduction of CO₂, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 1749-51.
- [48] M. Camalli, F. Caruso, G. Mattogno, E. Rivarola, Adducts of tin(IV) and organotin(IV) derivatives with 2,2'-azopyridine II. Crystal and molecular structure of SnMe₂Br₂AZP and further mössbauer and photoelectronic spectroscopic studies, *Inorg. Chim. Acta* 170 (1990) 225-31.
- [49] X. Zhou, S.H. Goh, S.Y. Lee, K.L. Tan, X-ray photoelectron spectroscopic studies of ionic interactions in poly(styrenesulfonic acid)/poly(vinylpyridine) complexes, *Appl. Surf. Sci.* 126 (1998) 141-7.
- [50] E. Kalatzis, P. Papadopoulos, Reactions of N-heteroaromatic bases with nitrous acid. Part 7. Kinetics of the nitrosation of secondary and of the diazotisation of primary [small beta]-aminopyridines, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1981) 248-55.
- [51] P. Brant, R.D. Feltham, X-ray photoelectron spectra of aryldiazo derivatives of transition metals, *J. Organomet. Chem.* 120 (1976) C53-C7.
- [52] C. Combellas, F. Kanoufi, J. Pinson, F.I. Podvorica, Sterically hindered diazonium salts for the grafting of a monolayer on metals, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 8576-7.
- [53] P. Doppelt, G. Hallais, J. Pinson, F. Podvorica, S. Verneyre, Surface modification of conducting substrates. Existence of azo bonds in the structure of organic layers obtained from diazonium salts, *Chem. Mater.* 19 (2007) 4570-5.
- [54] S.R. Kelemen, M.L. Gorbaty, P.J. Kwiatek, Quantification of nitrogen forms in Argonne Premium coals, *Energy Fuels* 8 (1994) 896-906.
- [55] S. Biniak, G. Szymański, J. Siedlewski, A. Świątkoski, The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups, *Carbon* 35 (1997) 1799-810.
- [56] M. Toupin, D. Bélanger, Thermal stability study of aryl modified carbon black by in situ generated diazonium salt, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 5394-401.

- [57] L. Stolberg, S. Morin, J. Lipkowski, D.E. Irish, Adsorption of pyridine at the Au(111)-solution interface, *J. Electroanal. Chem.* 307 (1991) 241-62.
- [58] L.M. Santos, J. Ghilane, C. Fave, P.C. Lacaze, H. Randriamahazaka, L.M. Abrantes, J.C. Lacroix, Electrografting polyaniline on carbon through the electroreduction of diazonium salts and the electrochemical polymerization of aniline, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 16103-9.
- [59] P. Abiman, A. Crossley, G.G. Wildgoose, J.H. Jones, R.G. Compton, Investigating the thermodynamic causes behind the anomalously large shifts in pKa values of benzoic acid-modified graphite and glassy carbon surfaces, *Langmuir* 23 (2007) 7847-52.
- [60] T. Hanai, K. Koizumi, T. Kinoshita, R. Arora, F. Ahmed, Prediction of pKa values of phenolic and nitrogen-containing compounds by computational chemical analysis compared to those measured by liquid chromatography, *J. Chromatogr. A* 762 (1997) 55-61.
- [61] P. Chen, R.L. McCreery, Control of Electron Transfer Kinetics at Glassy Carbon Electrodes by Specific Surface Modification, *Anal. Chem.* 68 (1996) 3958-65.

Table 1. Pyridine surface coverage of the electrode surface estimated by XPS measurements and charge transfer resistance estimated by EIS for different conditions of modification of glassy carbon electrodes after 1 min. of reaction between 5 mM of 3-aminopyridine and 10 mM of NaNO_2 in 0.5 M HCl. Deposition by cyclic voltammetry (3 cycles at a scan rate of 50 mV s^{-1}) and at a constant potential of -0.8 V for 30 s and 240 s.

Electrografting conditions	C 1s total	O 1s total	Cl 2p total	N 1s total	N 1s peak (eV)				Γ	R_{Cr}
					398.5	399.6	401.5	405.6		
	at. %	at. %	at. %	at. %	at. %	at. %	at. %	at. %	$\times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$	$\times 10^4 \Omega \text{ cm}^{-2}$
CV	77.4	10.4	0.2	12.0	59.1	22.8	9.5	8.6	7.7	22 ± 5
-0.8 V for 30 s	77.8	11.1	0.3	10.8	57.5	21.7	10.9	9.9	7.0	4 ± 1
-0.8 V for 240 s	78.2	8.6	0.2	13.0	65.6	20.9	6.4	7.1	8.7	75 ± 10

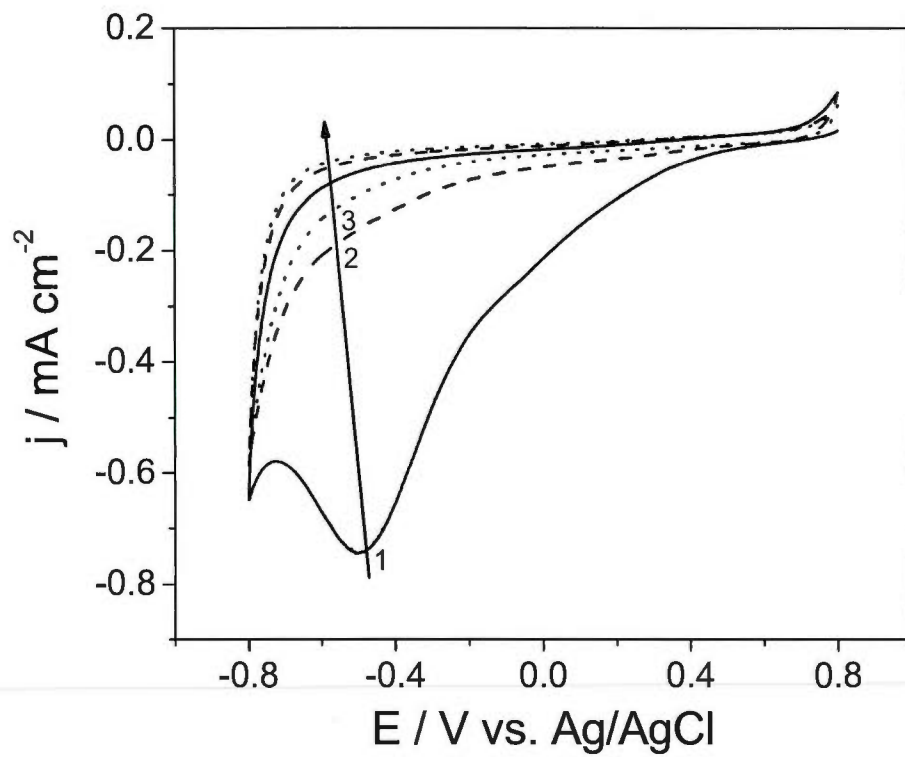


Figure 1. Cyclic voltammograms for the reduction of 5 mM of 3-aminopyridine + 10 mM NaNO_2 in 0.5 M HCl after 1 min. of reaction, recorded at a scan rate of 50 mV s^{-1} . Cycles # 1, 2 and 3 are shown.

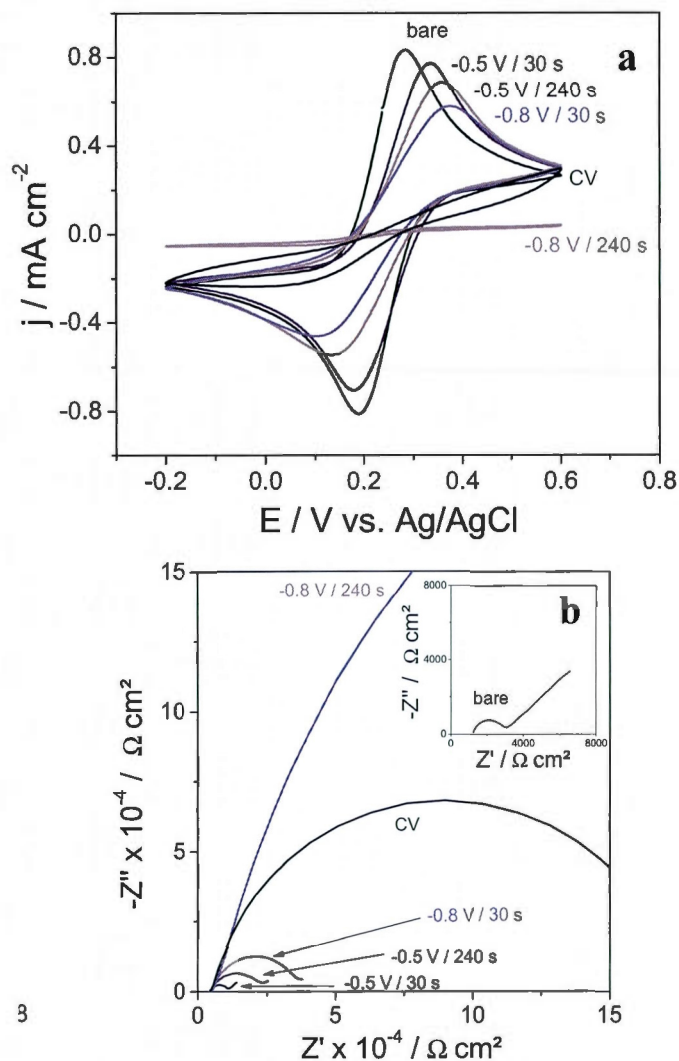


Figure 2. a) Cyclic voltammograms of 3-aminopyridine-modified electrode modified by cyclic voltammetry (CV), potentiostatic deposition at -0.5 V and -0.8 V for 30 s and 240 s recorded at a scan rate of 20 mV s^{-1} in a $5 \text{ mM Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ solution at pH 7; b) Complex impedance plots for the bare (inset) and 3-aminopyridine-modified electrodes obtained by cyclic voltammetry (CV), potentiostatic deposition at -0.5 V and -0.8 V for 30 s and 240 s in a $5 \text{ mM Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ solution at pH 7.

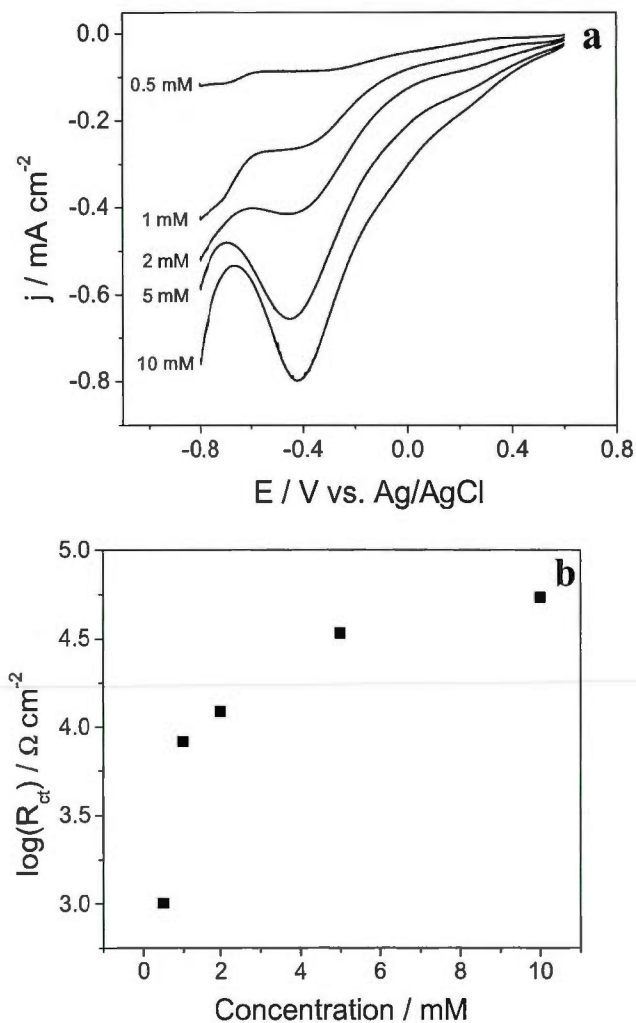


Figure 3. a) Cyclic voltammograms recorded at a scan rate of 50 mV s^{-1} for the reduction of different concentrations of 3-aminopyridine + 2 equivalent number of NaNO_2 in 0.5 M HCl after 1 min. of reaction. The initial potential is 0.6 V and only the first scan in the negative potential direction is shown. The concentration range was from 0.5 to 10 mM ; b) Plot of R_{CT} as a function of concentration. The R_{CT} values were estimated for a 3-aminopyridine-modified glassy carbon electrodes by EIS in a solution containing $5 \text{ mM Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ at pH 5.

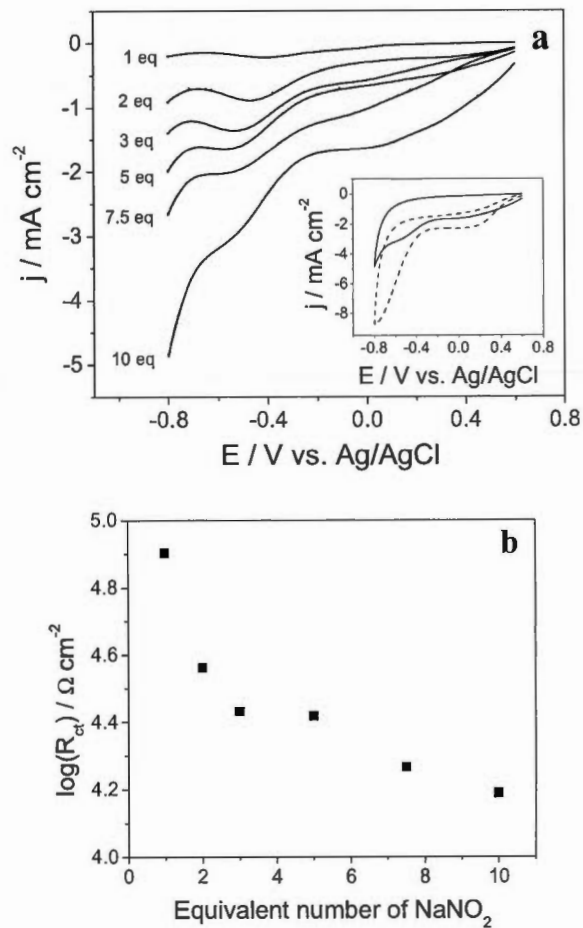


Figure 4. a) Cyclic voltammograms recorded at a scan rate of 50 mV s^{-1} for the reduction of 5 mM of 3-aminopyridine + different equivalent numbers of NaNO_2 in 0.5 M HCl after 1 min. of reaction. The initial potential is 0.6 V and only the first scan in the negative potential direction is shown. The concentration range of NaNO_2 was from 5 to 50 mM; Inset: Cyclic voltammograms recorded at a scan rate of 50 mV s^{-1} for the reduction of 5 mM 3-aminopyridine + 50 mM (or 10 eq) NaNO_2 (solid line) and for the reduction of 50 mM NaNO_2 (dashed line) in 0.5 M HCl after 1 min. of reaction ; b) Plot of R_{CT} as a function of equivalent number of NaNO_2 . The R_{CT} were estimated for a 3-aminopyridine-modified glassy carbon electrodes by EIS in a solution containing 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ at pH 5.

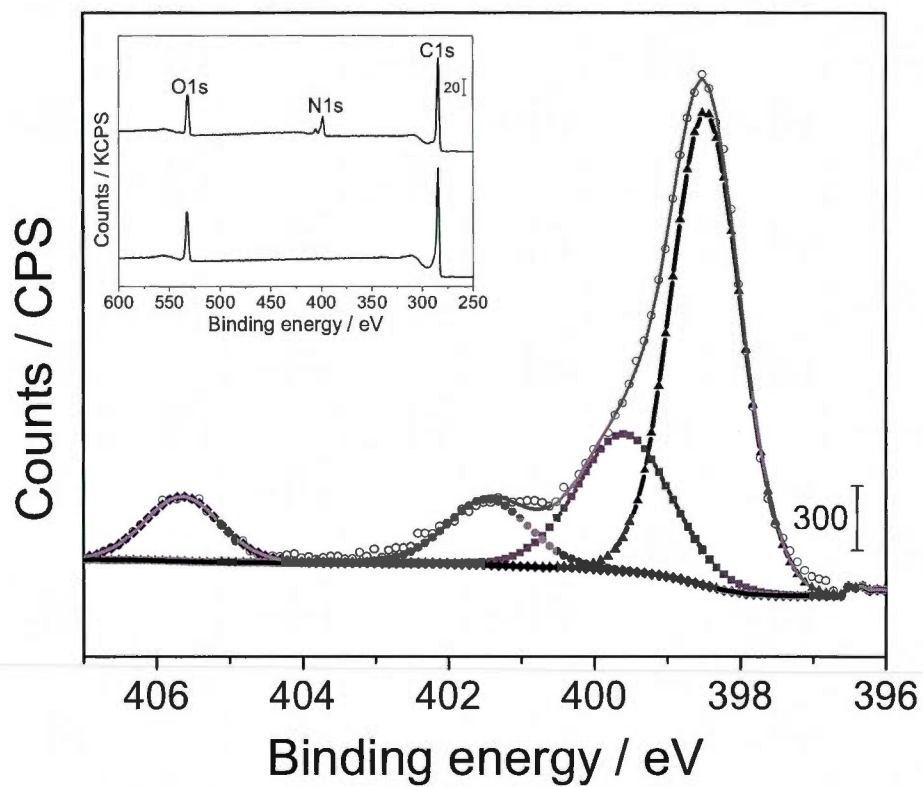


Figure 5. N1s core level spectrum of a glassy carbon electrode modified by cyclic voltammetry for 3 cycles at a scan rate of 50 mV s^{-1} between 0.8 and -0.8 V in 5 mM 3-aminopyridine + $10 \text{ mM NaNO}_2/0.5 \text{ M HCl}$ after 1 min. of reaction. Inset: XPS survey spectra of bare and pyridine-modified glassy carbon electrodes.

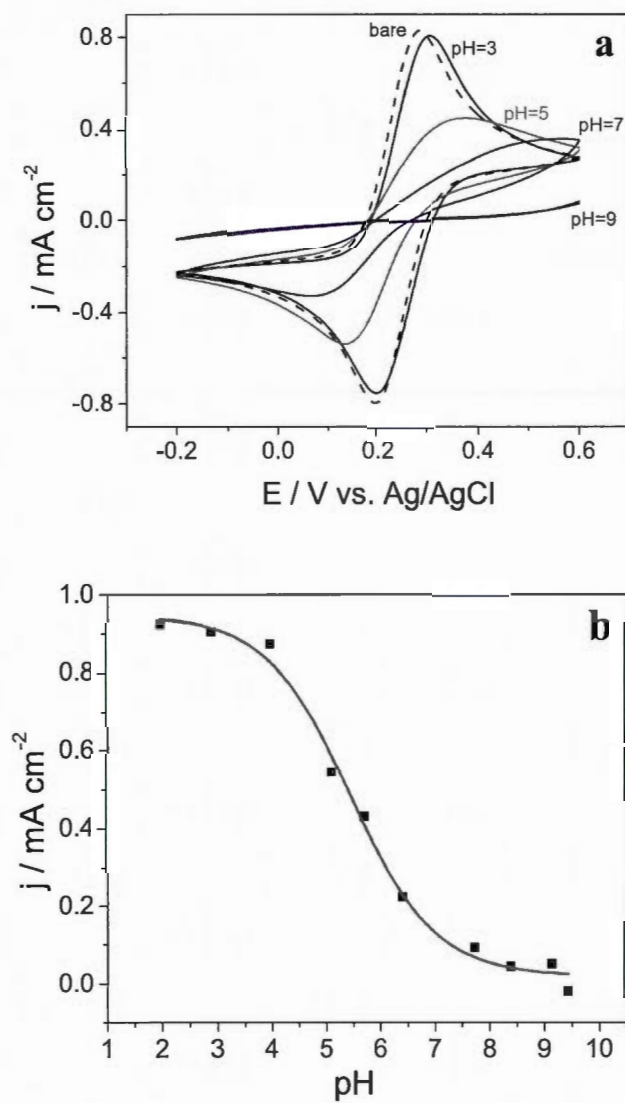


Figure 6. a) Cyclic voltammograms of 3-aminopyridine-modified electrode by deposition ($-0.8\ V$ for 30 s), after 1 min. of reaction between 5 mM of 3-aminopyridine and 10 mM of $NaNO_2$ in 0.5 M HCl recorded at a scan rate of $20\ mV\ s^{-1}$ in a 5 mM $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ solution at different pH and for a bare electrode at pH 7; b) Plot of I_{pc} as a function of pH.

6.3 Modification of glassy carbon electrode with pyridine

J. Agullo, M. Morin and D. Bélanger

Département de Chimie, Université du Québec à Montréal, Case postale 8888,
succursale centre-ville, Montréal, Québec, H3C 3P8, Canada

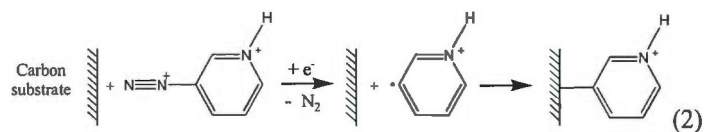
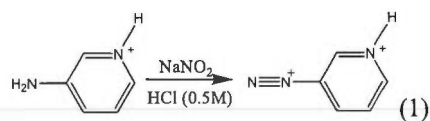
publié dans ECS Transactions 2011, 35 (36), 19-26.

Abstract

Glassy carbon electrodes were modified with pyridine by electrografting of the corresponding *in situ* generated diazonium cations. The diazonium cations formation from the 3-aminopyridine in acid media at room temperature was confirmed by UV spectroscopy. The presence of immobilized pyridine at the electrode surface was demonstrated by XPS measurements. The influence of the diazotization reaction conditions on the grafting process was investigated by determination of the blocking properties of the grafted layer by electrochemical impedance spectroscopy in presence of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ as redox probes. The best blocking properties of the grafted layer are obtained for a diazotization reaction of one min. and 1 equivalent of sodium nitrite.

Introduction

The modification of surfaces by reduction of diazonium salts has attracted a lot of interest in the past decade. This simple and rapid process was used in diverse areas such as chemical sensors and biosensors, catalysis, energy conversion, surface stabilization [1]. This method is attractive because several molecules can be used to form a covalent attachment between aryl groups bearing a desired functionality and different substrates. In this study, the procedure developed by Pinson and coworkers is used to immobilize pyridine molecules at a glassy carbon electrode surface [2]. In the first step, 3-aminopyridine is transformed into the corresponding diazonium by a standard diazotization procedure (Eq. 1). In the second step, a solution containing the diazonium cations is used to modify the electrode by electrochemical reduction (Eq. 2). In fact, from a diazonium, it is possible to generate the corresponding radical at the electrode surface and create a covalent bound according to following reactions:



The immobilization of the pyridine units makes it possible to perform further chemistry on the attached group [3], to complex metallic ions [4] or to provide electrocatalytic activity [5]. Depending on the targeted applications, it might be important to control the compacity and thickness of the grafted layers. This work focuses on the influence of the diazotization reaction parameters on the electrografting efficiency and consequently on the obtained grafted layer [6].

Experimental

Reagents: 3-aminopyridine (3AMP, Alfa Aesar) was purified by column chromatography with ethyl acetate. Sodium nitrite, potassium ferricyanide, potassium ferrocyanide and potassium chloride were used as received from Aldrich, (99%+).

Preparation and Modification of Glassy Carbon Electrodes: All solutions were prepared using Nanopure water ($\rho > 18.0 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) and degassed by bubbling with nitrogen (grade 4.8) for 30 min. The working electrode made of glassy carbon was obtained from Bioanalytical Systems Inc. ($d = 3 \text{ mm}$). A platinum gauze was used as counter electrode. All potentials were reported versus the Ag/AgCl reference electrode ($E^0 = 0.199 \text{ V vs. NHE}$). The glassy carbon electrode surface was cleaned by polishing with Buehler $1 \mu\text{m}$ alumina slurry (Tech-Met Canada). Then, the electrode was rinsed with Nanopure water followed by 5 min of sonication to remove impurities. The electrode was kept in water to prevent oxidation and contamination of the surface.

Electrochemical modification of glassy carbon electrode was carried out in 0.5 M HCl containing 1 mM diazonium cations. The modification of the glassy carbon electrode surface, by using *in situ* generated diazonium cations, was performed in two steps. First, the adequate number of sodium nitrite equivalent was added to the electrolytic solution containing 1 mM 3-aminopyridine and 0.5 M HCl under vigorous stirring at room temperature. Second, the mixture was left to react for 1 min prior to the electrochemical modification. After modification, the electrode was rinsed abundantly with Nanopure water and sonicated in Nanopure water for 5 min to remove all molecules, which could be only adsorbed but not grafted. The solution containing the electroactive probes was potassium ferricyanide/ferrocyanide (5 mM each, 0.1 M KCl , adjusted $\text{pH} = 5$ with HCl).

Instrumentation and Procedure: Electrochemical measurements were performed in a one-compartment cell using a three-electrode configuration. Cyclic voltammetry was carried out using an electrochemical interface SI1480 (Solartron Instruments). Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were performed at open circuit potential in aqueous solution containing the electroactive probes.

The XPS spectra were collected on AXIS ULTRA spectrometer (Kratos Analytical) using a glassy carbon plate from Tokai Carbon USA as a substrate. Monochromatic Al K α source ($h\nu = 1486.6$ eV) was used at a power of 210 W. The binding energy scale was calibrated with respect to the C1s binding energy of 284.5 eV.

UV spectra were recorded with a UV-visible spectrophotometer from Varian.

Results and Discussion

UV Spectroscopy Characterization of Diazonium Cations Formation

The formation of the diazonium salts was monitored by UV spectroscopy (Figure 1). In hydrochloric acid, the 3-aminopyridine spectrum presents two characteristic absorption bands at 317 and 249 nm [7]. After a one min reaction between 3-aminopyridine and sodium nitrite, the 3-aminopyridine absorption band at 317 nm decreases significantly and a characteristic band at 281 nm corresponding to the generated diazonium cations appears. This indicates that 3-aminopyridine is readily diazotized. This reactivity is mainly attributed to the inductive effect of the amino group in the 3 position of the pyridine ring. The inductive effect is effective in depleting the amino group of its electron pair which confer it good electron-donor capacity [8].

The evolution of UV spectra recorded during 60 min revealed an increase of diazonium concentration with time. This indicates that the reaction involves the formation of rather stable diazonium ions. *(NB : Based on additional experiments, a more accurate explanation was given on page 93 in the article « Formation and Reactivity of 3-Diazopyridinium Cations and Influence on Their Reductive Electrografting on Glassy Carbon ».)*

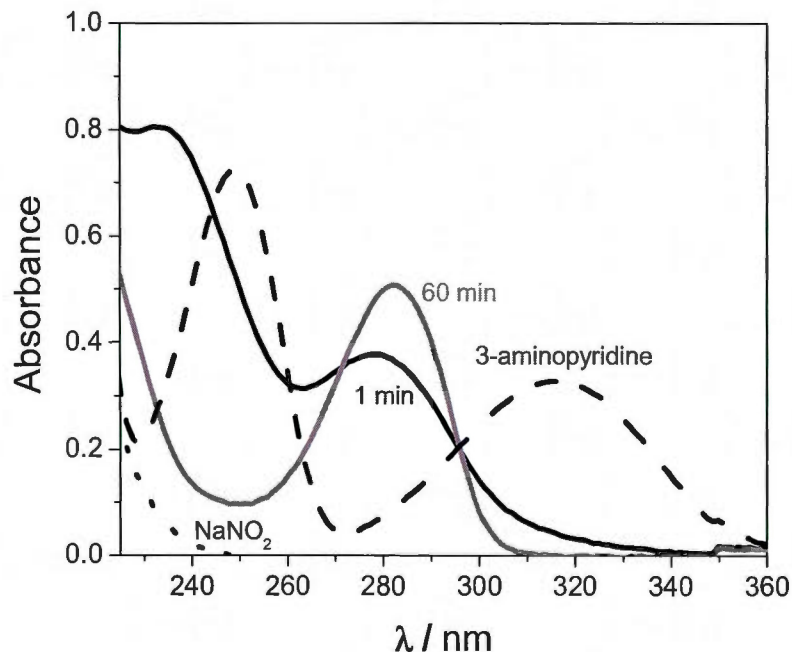


Figure 1. UV spectrum of 1 mM 3-aminopyridine in a 0.5 M HCl solution (---) and 1 mM 3-aminopyridine in a 0.5 M HCl solution containing 1 equivalents of NaNO₂; a first spectrum was recorded after reaction for 1 min. (black solid line) and another after 60 min. (grey solid line). The absorption spectrum of NaNO₂ is also shown (···).

Grafting of 3-aminopyridine by Electroreduction of the Corresponding Diazonium Cations

Once the diazonium is formed, the carbon surface is immersed in the solution containing the *in situ* generated diazonium cations and a cyclic voltammetry is recorded. The cyclic voltammogram shows an irreversible reduction wave at -0.4 V (not shown) during the first negative scan whose intensity decreases during the following 2 scans. This peak corresponds to the reduction of diazonium cations to radicals and consequently to the formation of a covalent bond between a carbon atom of the substrate and pyridine

(Eqs. 1 and 2). The formation of a grafted layer passivates the electrode surface and explains why the main cathodic peak at around -0.4 V, observed during the first scan, almost disappears during the following cycles [2].

Blocking Properties of the Grafted Layer

The presence of a grafted layer on the electrode surface can be indirectly demonstrated by its blocking properties. Electrochemical impedance spectroscopy measurements are used to evaluate blocking behavior of the grafted layer in the presence of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redox probes [9]. The Nyquist plot for a bare glassy carbon electrode is characterized by a semicircle at high frequency and at low frequency straight line (with an angle of 45°) corresponding to Warburg diffusion. The equivalent circuit contains a parallel combination of the charge transfer resistance (R_{CT}) with the double layer capacitance (C_{DL}). The value of the charge transfer resistance can be estimated by the diameter of the semicircle. For modified electrodes, only a semicircle is observed and the R_{CT} value in order $10^4 \Omega$ demonstrates the presence of a grafted layer [10].

XPS Characterization

Glassy carbon electrodes were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). XPS survey spectra for unmodified and modified glassy carbon electrodes show the presence of C 1s and O 1s at around 285 and 530 eV, respectively. For the modified electrode, a significant N1s peak appears at 400 eV. Core level spectrum for N 1s can be separated into three contributions. The main peak at 398.5 eV can be attributed to the neutral nitrogen of pyridine [11] whereas the peak at 401.5 eV is assigned to the protonated pyridine [12]. The modification occurs in acidic media (pyridine is protonated) but during the rinsing with water (pH around 7) a fraction the pyridine should be neutralized. The third peak at 399.6 eV corresponds to azo bridges in the film which is a consequence of the electrode

modification [13]. For the later contribution, the diazonium species can react with the surface or the first grafted layer in a coupling reaction.

Effects of Diazonium Formation Conditions on the Blocking Properties of the Grafted Layer

Effects of Diazotization Reaction Time. The influence of the diazotization reaction time on the grafting efficiency was investigated. The UV spectra of Figure 1 suggest that the concentration of the diazonium cations increases slightly with time after the first minute of reaction. As shown in Figure 2, increasing the time for the formation of the diazonium cations affects the reduction peak current density. The well-defined irreversible reduction wave is observed at -0.4 V for a 1 min.-reaction decreases when the diazonium formation time is increased to the point that it almost vanishes after 60 min (Figure 2 and inset). This decrease of the wave at -0.4 V despite the presence of diazonium cations in the solution (as demonstrated by UV spectroscopy) is unclear for the moment. Experiments carried out in presence of only nitrite (2 mM) in 0.5 M HCl and without amine demonstrated that the onset of nitrite reduction occurred at around -0.3 V (not shown). Since, the reduction potential of nitrite is close to that of the diazonium species, the current for the reduction peak at -0.4 V has also a contribution from the reduction of the excess of sodium nitrite that did not react with the amine. It is well known that hydrochloric acid reacts with sodium nitrite to form unstable nitrous acid, which is then converted to nitrosyl cation used for the diazotization reaction. However, nitrous acid is a weak acid and the disproportionation reaction can occur to form nitrate [14]. Consequently, with time, the nitrite concentration decreases. A given amount of nitrite is consumed as it reacts with the amine to form the diazonium cations and the excess of nitrite is transformed into nitrate. Thus, even if the diazonium concentration is increasing slightly after one min. (see Figure 1) a decrease of reduction peak current density with time is observed in Figure 2 because the NaNO_2 concentration is significantly decreasing.

The effect of diazotization time before the electrochemical reduction, on the blocking effect of the grafted layer, was investigated. Figure 3 shows that an increase of the

diazotization reaction time led to a decrease of R_{CT} and thus a weaker blocking effect. This could be explained by a degradation of diazonium cations although this hypothesis is not supported by UV data, which seems to indicate that the diazonium cations are stable. Further work is in progress in our laboratory to have a better understanding of this phenomenon.

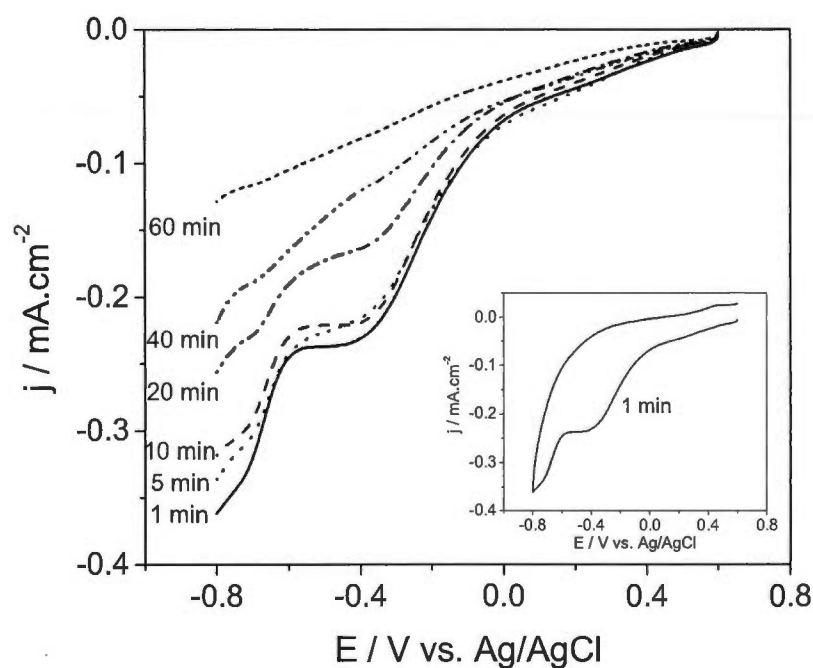


Figure 2. Cyclic voltammograms for the reduction of 1 mM 3-aminopyridine + 2 eq. of NaNO₂ in HCl (0.5 M) recorded at a scan rate of 50 mV s⁻¹. The initial potential is 0.6 V and only the first scan in the negative potential direction is shown. The diazotization reaction was carried out during period of times ranging from 1 to 60 min. prior to recording the cyclic voltammogram. Inset: Cyclic voltammogram for the reduction of 1 mM 3-aminopyridine + 2 equivalents of NaNO₂ after one min. of reaction in HCl (0.5 M) recorded at a scan rate of 50 mV s⁻¹.

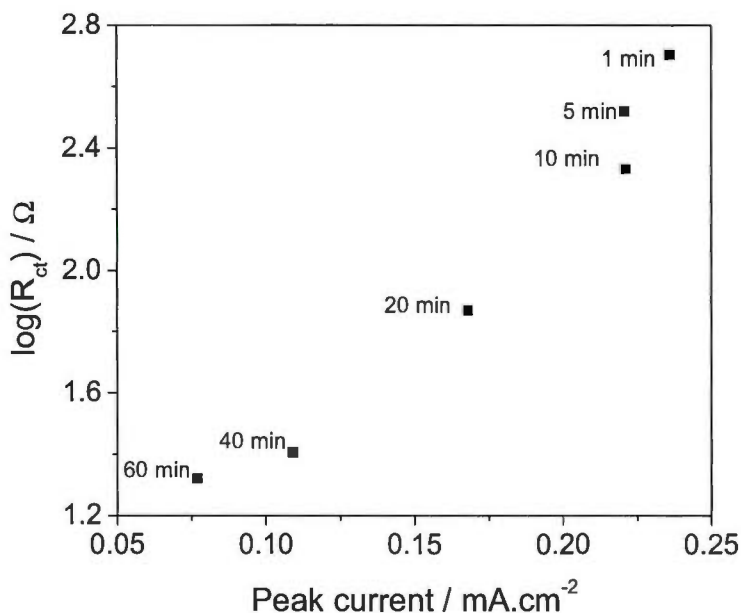


Figure 3. Plot of R_{CT} as a function of the reduction current density at -0.4 V of the cyclic voltammogram for different diazotization reaction time for 1 mM 3-aminopyridine and 2 equivalents of NaNO_2 . The R_{CT} were estimated for a 3-aminopyridine-modified glassy carbon electrode by EIS in a solution containing 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ at pH=5.

Effects of Sodium Nitrite Concentration. The effect of the diazonium cations concentration was investigated and related to the grafting efficiency. Figure 4 shows the cathodic branch of the first scan for the reduction of the diazonium formed after one min. for various equivalents of NaNO_2 . The increase of the current density at -0.4 V when the number of NaNO_2 equivalents used to form the corresponding diazonium is increased can be explained as follows. Firstly, the diazonium cations concentration is slightly increased when the concentration of NaNO_2 is increased (confirmed by UV spectroscopy). Secondly, the reduction potential of nitrite is close to the diazonium cations reduction potential. Consequently, as mentioned above, the reduction current density observed at -0.4 V is the due to the reduction of diazonium cations and the excess of unreacted nitrite. This explains

the significant increase of the current density when the nitrite concentration is increased from 1 to 10 equivalents.

It is observed that the current density increases with number of NaNO_2 equivalents whereas the blocking effect (eg. R_{CT}) of the grafted layer decreases as shown in Figure 5. This indicates that the grafting is less efficient in the presence of an excess of nitrite. The reduction of nitrite at the glassy carbon substrate may involve a significant change in local pH at the electrode/solution interface [14]. As the acidic solution close to the electrode surface becomes less acidic it would greatly reduce the grafting efficiency. Thus, for the grafting of pyridine involving the diazotization of 3-aminopyridine, an excess of NaNO_2 is not desirable. The slightly higher diazonium concentration formed in presence of an excess of nitrite is insufficient to compete with the excess of unreacted NaNO_2 .

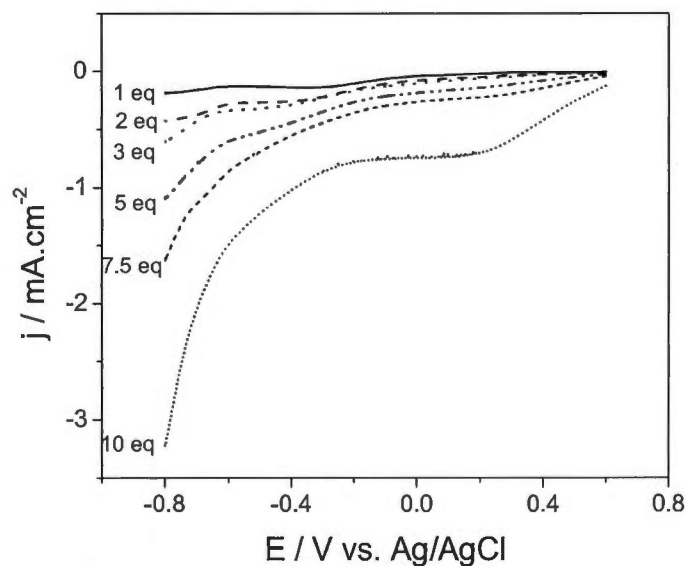


Figure 4. Cyclic voltammograms for the reduction of 1 mM 3-aminopyridine + increasing number of equivalents of NaNO_2 in 0.5 M HCl recorded at a scan rate of 50 mV s^{-1} . The initial potential is 0.6 V and only the first scan in the negative potential direction is shown. The diazotization reaction time prior to cyclic voltammogram measurements was 1 min.

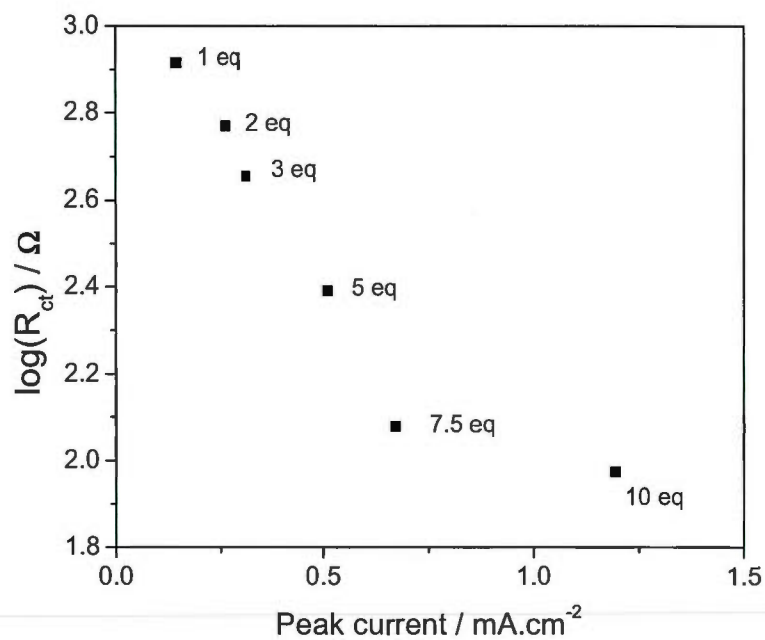


Figure 5. Plot of R_{CT} as a function of the reduction peak current density for the cyclic voltammogram of diazonium reduction for different equivalents of NaNO_2 and 1 mM 3-aminopyridine. The R_{CT} were estimated for a 3-aminopyridine-modified glassy carbon electrode by EIS in a solution containing 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ and adjusted to pH=5.

Conclusion

Glassy carbon electrodes were modified by electrochemical reduction of diazonium cations *in situ* generated in aqueous media at room temperature. XPS and EIS measurements confirm the presence of the immobilized pyridine. UV spectroscopy seems to indicate that the diazonium cations that are formed are stable. An excess of NaNO_2 competes with the diazonium reduction and led to a decrease of the grafting efficiency. A decrease of the grafting peak current density corresponding to the diazonium reduction is observed for diazotization time longer than one min. The effects of diazotization time on the blocking properties of the grafted layer are not fully understood, mainly because the (surface) electrochemical observations are not simply related to the (solution) UV spectroscopy experiments.

Acknowledgements

Financial support from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada is acknowledged for this project. Professor Sylvain Canesi (UQAM) and Dimitre Karpuzov (U. of Alberta) are thanked for their help in 3-aminopyridine purification and XPS measurements, respectively.

References

- [1] D. Bélanger, J. Pinson, Electrografting: a powerful method for surface modification, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 3995-4048.
- [2] M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, J.M. Savéant, Covalent modification of carbon surfaces by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 5883-4.
- [3] F. Geneste, C. Moinet, G. Jezequel, First covalent attachment of a polypyridyl ruthenium complex on a graphite felt electrode, *New J. Chem.* 26 (2002) 1539-41.
- [4] A. Yeşildag, D. Ekin, Covalent attachment of pyridine-type molecules to glassy carbon surfaces by electrochemical reduction of in situ generated diazonium salts. Formation of ruthenium complexes on ligand-modified surfaces, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 7000-9.
- [5] H. Tanaka, A. Aramata, Aminopyridyl cation radical method for bridging between metal complex and glassy carbon: Cobalt(II) tetraphenylporphyrin bonded on glassy carbon for enhancement of CO₂ electroreduction, *J. Electroanal. Chem.* 437 (1997) 29-35.
- [6] S. Baranton, D. Bélanger, In situ generation of diazonium cations in organic electrolyte for electrochemical modification of electrode surface, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 6961-7.
- [7] E.A. Steck, G.W. Ewing, Absorption spectra of heterocyclic compounds. II. Amino-derivatives of pyridine, quinoline and isoquinoline, *J. Am. Chem. Soc.* 70 (1948) 3397-406.
- [8] E. Kalatzis, P. Papadopoulos, Reactions of N-heteroaromatic bases with nitrous acid. Part 7. Kinetics of the nitrosation of secondary and of the diazotisation of primary [small beta]-aminopyridines, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1981) 248-55.
- [9] M. D'Amours, D. Bélanger, Stability of substituted phenyl groups electrochemically grafted at carbon electrode surface, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 4811-7.
- [10] T. Breton, D. Bélanger, Modification of carbon electrode with aryl groups having an aliphatic amine by electrochemical reduction of in situ generated diazonium cations, *Langmuir* 24 (2008) 8711-8.
- [11] M. Camalli, F. Caruso, G. Mattogno, E. Rivarola, Adducts of tin(IV) and organotin(IV) derivatives with 2,2'-azopyridine II. Crystal and molecular structure of SnMe₂Br₂AZP and further mössbauer and photoelectronic spectroscopic studies, *Inorg. Chim. Acta* 170 (1990) 225-31.

- [12] X. Zhou, S.H. Goh, S.Y. Lee, K.L. Tan, X-ray photoelectron spectroscopic studies of ionic interactions in poly(styrenesulfonic acid)/poly(vinylpyridine) complexes, *Appl. Surf. Sci.* 126 (1998) 141-7.
- [13] C. Saby, B. Ortiz, G.Y. Champagne, D. Bélanger, Electrochemical Modification of Glassy Carbon Electrode Using Aromatic Diazonium Salts. 1. Blocking Effect of 4-Nitrophenyl and 4-Carboxyphenyl Groups, *Langmuir* 13 (1997) 6805-13.
- [14] V. Rosca, M. Duca, M.T. DeGroot, M.T.M. Koper, Nitrogen Cycle Electrocatalysis, *Chem. Rev.* 109 (2009) 2209-44.

6.4 Réduction du CO_2 à une électrode de platine en présence de pyridine et de ses dérivés aminés et méthylés en solution et de pyridine immobilisée à la surface de l'électrode

J. Agullo, M. Morin et D. Bélanger

Département de Chimie, Université du Québec à Montréal, Case postale 8888,
succursale centre-ville, Montréal, Québec, H3C 3P8, Canada

Introduction

La réduction électrochimique du CO_2 en divers types de produits chimiques a été étudiée en détail lors des trente dernières années [1, 2]. En pratique, la réduction du CO_2 n'est pas aisée car le potentiel de réduction expérimental est beaucoup plus négatif que les valeurs thermodynamiques présentées dans le tableau 1. Cela s'explique par la présence d'un intermédiaire réactionnel, le $\text{CO}_2^{\cdot-}$ (Eq. 6). L'énergie nécessaire à la réorganisation entre la molécule linéaire de CO_2 et le radical anion formé ($\text{CO}_2^{\cdot-}$) est à l'origine cette valeur de potentiel de -1,90 V vs ENH [3]. Depuis le début du 19^{ème} siècle, de nombreuses études ont été réalisées afin de réduire cette surtension comme le décrivent plusieurs articles de revues [1-5].

De façon générale, les métaux qui présentent les meilleures propriétés électrocatalytiques et qui sont les plus efficaces pour la réduction du CO_2 sont ceux à grande surtension au dégagement d'hydrogène. En milieu aqueux, ces réactions sont en compétition avec la réaction de dégagement d'hydrogène (RDH) qui a un potentiel thermodynamique de -0,42 V vs. ENH à pH = 7. Puisque la réduction du CO_2 est en compétition avec la RDH, celle-ci doit être effectuée plutôt avec des électrodes métalliques qui possèdent une surtension élevée pour la RDH. Ainsi pour des électrodes de Pb, Sn, Cd et carbone, le produit principal de réaction est le formiate (HCOO^-) [6]. Par ailleurs, lorsqu'un métal ayant une faible surtension pour la RDH est utilisé (ex. Pt, Ni), la réduction du CO_2 mène à la formation de monoxyde de carbone (CO) qui, fortement adsorbé par ces métaux, agit comme poison [6]. Pour obtenir des produits hydrogénés, il faut que le CO_2 puisse réagir en solution avec l'hydrogène chimisorbé dans un intervalle de potentiel bien défini. A priori, le platine ou le palladium ne sont pas des bons matériaux d'électrode pour obtenir des produits hydrogénés puisqu'ils forment du monoxyde de carbone qui agit comme poison à la surface. Cependant, le groupe de Bocarsly a démontré que la présence de pyridine en solution permettait de former du méthanol lors de la réduction du CO_2 à une électrode de platine [7, 8], de palladium [9] ou de p-GaP [10].

Tableau 1 : Mécanisme de réaction pour la réduction électrochimique du CO₂ incluant les potentiels thermodynamiques à pH =7 [3].


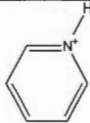
Réactions électrochimiques	Potentiel (V vs. ENH)
$\text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$E^0 = -0,53 \text{ V}$ (Eq. 1)
$\text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{HCO}_2\text{H}$	$E^0 = -0,61 \text{ V}$ (Eq. 2)
$\text{CO}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	$E^0 = -0,48 \text{ V}$ (Eq. 3)
$\text{CO}_2 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$E^0 = -0,38 \text{ V}$ (Eq. 4)
$\text{CO}_2 + 8 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$E^0 = -0,24 \text{ V}$ (Eq. 5)
$\text{CO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{CO}_2^{\bullet -}$	$E^0 = -1,90 \text{ V}$ (Eq. 6)

La pyridine est un composé dont le caractère aromatique est perturbé par le caractère électroattracteur de l'azote. Son pK_a est de 5,25 [11] et c'est l'espèce protonée, l'ion pyridinium, qui est électroactive et active pour la réduction du CO₂ sur le Pt. La quantité d'ions pyridinium (ou de ses dérivés) présents en solution peut être calculée en fonction du pH à partir de la concentration initiale en pyridine ($[\text{pyridine}]_{\text{ajoutée}}$) et du pK_a du couple pyridine/ pyridinium avec l'équation suivante :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{pyridine}]}{[\text{pyridinium}]} \quad (\text{Eq. 7})$$

et le tableau 2 en posant que $x = [\text{pyridinium}]$:

Tableau 2 : Tableau de concentrations des espèces pyridine/pyridinium en solution.

Espèces en solution		+ H ₃ O ⁺	→		+ H ₂ O
Concentrations	[pyridine] _{ajoutée} - x			x	

soit

$$[\text{pyridinium}] = \frac{[\text{pyridine}]_{\text{ajoutée}}}{1 + 10^{(\text{pH} - \text{p}K_a)}} \quad (\text{Eq. 8})$$

Lors de la réduction électrochimique, l'ion pyridinium est réduit en radical pyridinium par un processus impliquant un électron. Ce dernier peut, dans certaines conditions, former $\frac{1}{2}$ H₂ et ainsi catalyser la réduction de l'hydrogène comme le montre la figure 1 [9, 12].

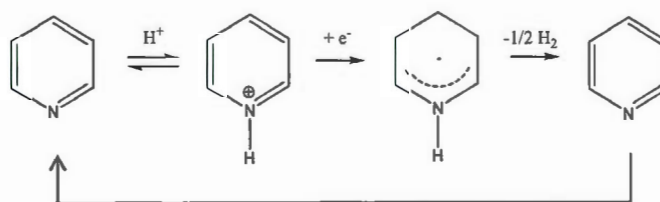


Figure 1 : Activité catalytique de la pyridine [9, 12].

En présence de CO_2 avec une électrode de platine, le radical pyridinium permet soit la formation d'acide formique, soit par une succession de réactions à un électron, la formation d'autres produits hydrogénés tels que le formaldéhyde et le méthanol comme l'illustre le mécanisme de la figure 2 [7]. Ce mécanisme a été démontré à l'aide de simulation de voltampérogrammes cycliques sur une électrode de platine par le groupe de Bocarsly [7].

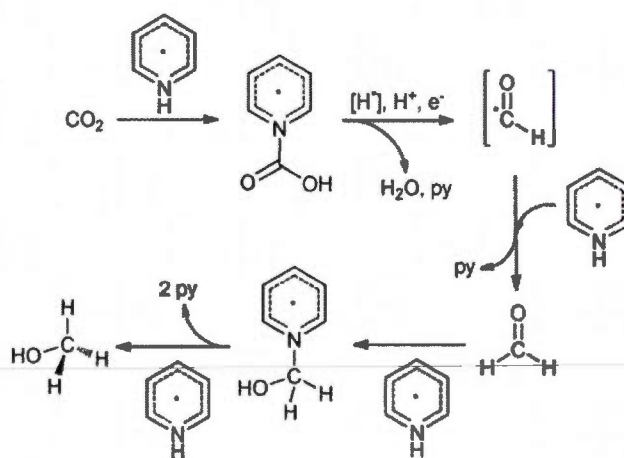


Figure 2 : Mécanisme proposé par le groupe de Bocarsly pour la réduction du CO_2 catalysée par la pyridine en solution avec une électrode de platine [7] (reproduit de la référence [13]).

Notre étude porte essentiellement sur la réduction de l'ion pyridinium et de ses dérivés ainsi que sur le mécanisme par lequel a lieu le transfert d'électron entre le radical pyridinium (ou de ses dérivés) et le CO_2 . L'hypothèse de travail, qui se base sur les résultats du groupe de Bocarsly, est présentée à la figure 3. A pH 5, dès que la pyridine est en solution, elle est protonée puis réduite en radical pyridinium. En présence de CO_2 , un complexe est créé entre ce radical pyridinium et le CO_2 . Le complexe n'étant pas stable, la liaison entre la pyridine et le radical $\text{CO}_2^{\bullet-}$ va se briser, permettant ainsi au radical $\text{CO}_2^{\bullet-}$ de se former et à la pyridine de retrouver son aromaticité. Le transfert d'électron entre le radical pyridinium et le CO_2 permet la formation du radical $\text{CO}_2^{\bullet-}$ au potentiel de réduction de la pyridine (autour -0,8 V vs. ENH sur du platine).

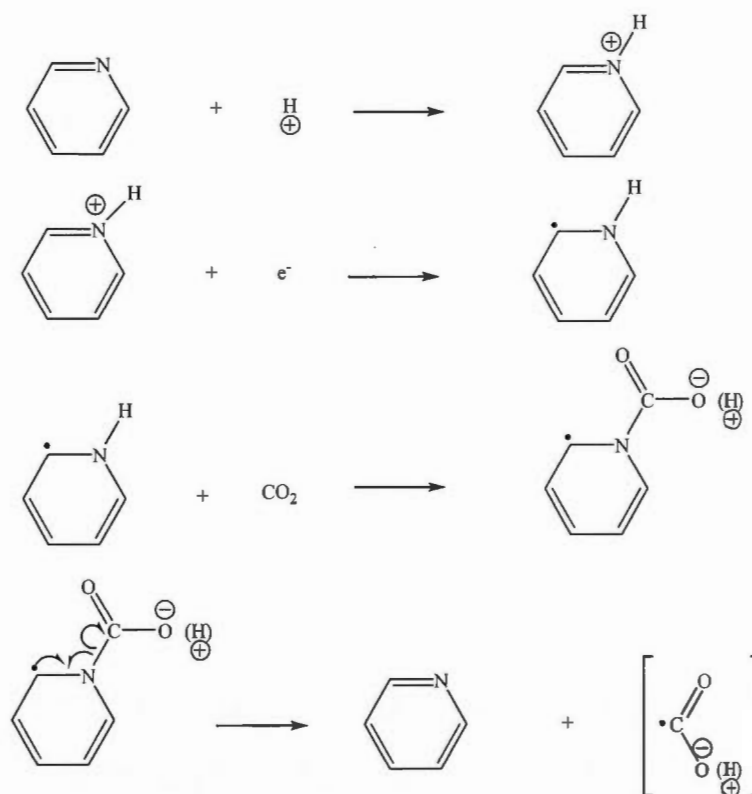

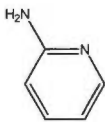
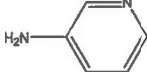
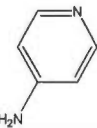
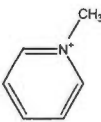
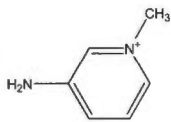
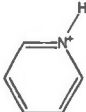
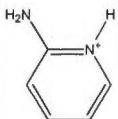
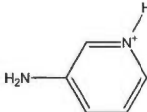
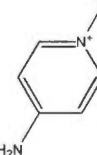
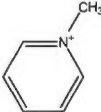
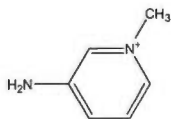


Figure 3 : Différentes étapes pour la formation du radical $\text{CO}_2^{\bullet-}$ en présence de pyridine sur une électrode de platine.

Afin d'augmenter l'activité électrocatalytique pour la réduction du CO_2 en présence de pyridine, deux approches sont suggérées. La première en utilisant les propriétés de la fonction amine et la seconde en immobilisant la pyridine à la surface de l'électrode de platine. La fonction amine est connue pour former un équilibre acide-base avec le CO_2 et peut être utilisée pour le capturer [14]. La première idée a été de tester des dérivés de la pyridine comportant la fonction amine en position ortho (2-aminopyridine), méta (3-aminopyridine) et para (4-aminopyridine) et d'étudier leur activité en présence de CO_2 . L'intérêt d'utiliser des molécules substituées en différentes positions est de pouvoir moduler leur valeur de pK_a . A priori, à pH 5, sachant que seules les molécules protonées sont électroactives, il est attendu que la densité de courant augmente avec la valeur de la première constante d'acidité de la molécule (Eq. 8). D'après les valeurs reportées dans le tableau 3, les plus grandes valeurs de courant devraient être obtenues dans l'ordre avec la 4-aminopyridine, la 2-aminopyridine, la 3-aminopyridine et enfin la pyridine en prenant une même concentration initiale de pyridine ou de ses dérivés. La première étape est de vérifier cette hypothèse à un pH donné. La seconde est de déterminer l'effet du groupement amine seul sur la réduction du CO_2 . Pour cela, l'ion N-méthyle-3-aminopyridinium (molécule f du tableau 3) a été étudié. En effet, d'après le mécanisme proposé par Bocarsly sur le platine, l'ion pyridinium est actif pour la catalyse de la réduction du CO_2 mais si l'azote du cycle aromatique est bloqué avec un groupement méthyle par exemple (molécule e du tableau 3), l'effet catalytique est disparaît. On peut donc supposer que seule la contribution du groupement amine pourra être observée en utilisant l'ion N-méthyle-3-aminopyridinium.

Tableau 3 : Valeurs des pK_a s des molécules étudiées pour la réduction du CO_2 .

	a	b	c	d	e	f
	pyridine	2-aminopyridine	3-aminopyridine	4-aminopyridine	ion N-méthylepyridinium	ion N-méthyle-3-aminopyridinium
						
pK_{a1}	5,25 [11]	6,82 [15]	6,03 [16]	9,11 [17]	x	x
						
pK_{a2}^*		-7,6 [15]	-1,38 [16]	-6,55 [17]		~ -6 [18]

* La valeur du pK_{a2} de chaque molécule est trop basse pour la fonction amine soit protonée dans nos conditions expérimentales

La deuxième approche se base sur l'immobilisation de la pyridine à la surface de l'électrode de platine afin de maximiser le transfert d'électrons entre le catalyseur et le CO_2 . Ceci permet également de s'affranchir de l'ajout de pyridine à une solution pour effectuer la réduction du CO_2 . Cette méthode de modification de surface a déjà été employée avec une électrode de carbone vitreux à partir de la 3-aminopyridine [19] et de la 4-aminopyridine [20]. Dans le dernier cas, des complexes métalliques ont été formés à partir de pyridine immobilisée et ensuite été utilisés pour la réduction du CO_2 [20]. La première étape de ce travail consiste à greffer la pyridine à la surface de l'électrode de platine par voie oxydative selon la figure 4 [21]. Le mécanisme implique l'oxydation du groupement amine dans un processus à un électron et la formation d'un radical cation qui va libérer un proton pour créer un radical. Ce radical réagit avec la surface et crée une liaison covalente entre l'azote de

l'amine de départ et le substrat. La molécule de départ qui a été utilisée pour immobiliser la pyridine est la 3-aminopyridine. Un pH de 8 est choisi afin de travailler en milieu basique et ainsi éviter toute protonation et de favoriser l'oxydation en minimisant le déficit d'électrons sur la molécule [22].

Une fois la pyridine immobilisée à la surface de l'électrode, des tests ont été réalisés en absence et en présence de CO_2 afin d'étudier son activité électrochimique et catalytique.

Dans une première partie, l'effet du pH de la solution et de la vitesse de balayage en présence de pyridine avec et sans CO_2 est étudié afin de déterminer les conditions adaptées à notre étude et d'estimer le coefficient de diffusion de l'ion pyridinium. Les résultats d'électrolyse en absence et en présence de CO_2 permettent de discuter de la régénération de la pyridine. Dans une seconde partie, l'influence de la substitution de la pyridine avec des groupements amine et méthyle (cf. tableau 3) sur la réduction du CO_2 est analysée. La dernière partie est consacrée à l'immobilisation de la pyridine sur du platine pour la réduction du CO_2 .

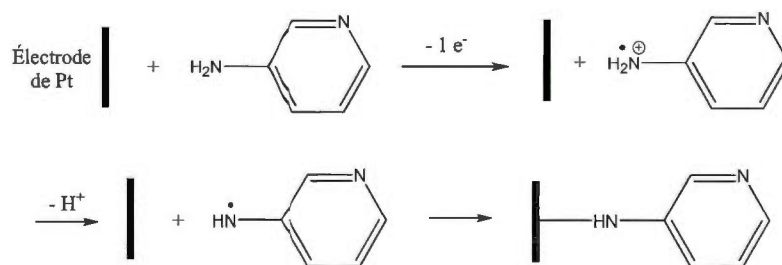


Figure 4 : Réaction de greffage de la pyridine [21, 22].

Partie expérimentale

Réactifs. La 3-aminopyridine ($(C_5H_4N)NH_2$) provient de chez Alfa Aesar et a été purifiée par chromatographie sur colonne (silice/éthyle acétate). Les ions N-méthylepyridinium ($(C_5H_4N^+CH_3), I^-$) et N-méthyle-3-aminopyridinium ($(C_5H_4N^+CH_3)NH_2, I^-$) avec l'anion iodure ont été synthétisés dans de l'éther diéthylique ($C_4H_{10}O$) avec de l'iodure de méthyle (CH_3I) à partir de la pyridine et de la 3-aminopyridine purifiée, respectivement [23]. La 2-aminopyridine ($(C_5H_4N)NH_2$), la 4-aminopyridine ($(C_5H_4N)NH_2$), la pyridine (C_5H_4N), le ferricyanure de potassium ($K_3Fe(CN)_6$), le ferrocyanure de potassium ($K_4Fe(CN)_6$), le phosphate de potassium monobasique (KH_2PO_4), le chlorure potassium (KCl), l'hydroxyde de potassium (KOH) et l'acide chlorhydrique (HCl) proviennent de chez Aldrich ou Alfa Aesar, (99%+).

Préparation et modification des électrodes de platine. L'électrode de travail est un disque de platine provenant de chez Bioanalytical Systems Inc. ($d = 1,6$ mm). Tous les potentiels sont reportés par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl (NaCl, 3 M) et une grille de platine a été utilisée comme contre-électrode pour toutes les mesures. La surface de l'électrode de platine a été polie avec de la poudre d'alumine $1\ \mu m$ (Buehler Tech-Met Canada) puis rincée avec de l'eau Nanopure et plongée dans un bain à ultrasons pendant 5 min. afin d'enlever les impuretés. Pour les analyses XPS, une plaque de platine (99,997%, Alfa Aesar) a été utilisée et son nettoyage a consisté à la passer à la flamme pendant 1 min. Le contact entre l'électrode et la pince crocodile du potentiostat a été recouvert d'un film de téflon pour éviter tout contact avec la solution.

Les électrodes de platine ont été modifiées dans une solution aqueuse de KH_2PO_4 0,1 M contenant 5 mM de 3-aminopyridine dans un volume de 20 mL et ajusté à pH 8 avec 1,8 mL de KOH 1 M. Le greffage a été réalisé par 3 cycles de voltampérométrie cyclique entre 0,3 et 1,5 V à une vitesse de balayage de $50\ mV\ s^{-1}$. Après cette modification, l'électrode a été abondamment rincée avec de l'eau Nanopure et placée dans un bain à ultrasons pendant 5 min. afin d'enlever toutes les molécules adsorbées. Ensuite, les électrodes ont été caractérisées à une vitesse de balayage de $20\ mV\ s^{-1}$ dans une solution contenant un couple rédox (5 mM ferricyanure de potassium/5 mM ferrocyanure de potassium dans

40 mL, ajusté à pH 5 avec du HCl dilué). L'influence de la modification de surface et de la présence de pyridine lors de la réduction du CO_2 a été examinée par voltampérométrie cyclique à une vitesse de balayage de 1 ou 5 mV s^{-1} (sauf mention contraire) dans une solution de KCl 0,5 M à différents pHs (ajustés avec du HCl et du KOH dont les concentrations varient entre 10^{-3} et 5 M). Toutes les solutions ont été préparées en utilisant de l'eau Nanopure ($\rho > 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) et ont été purgées avec de l'azote (grade 4,8) pendant 30 min. avant chaque expérience et pendant 40 min. dans le cas des expériences en présence de dioxyde de carbone (99,998 % +).

Instrumentation et procédures. Les mesures électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat/galvanostat SI1480 (Solartron Instruments) dans une cellule à trois électrodes avec un seul compartiment sauf pour le cas des électrolyses où une cellule à deux compartiments séparés par une membrane Neosepta CMX® (Tokuyama Soda) a été utilisée (cf. figure 5). Il s'agit d'une membrane échangeuse de cations non fluorée dont les co-ions sont des anions SO_3^- comme le Nafion®. La membrane a une épaisseur de 144 μm lorsqu'elle n'est pas hydratée. Les volumes de solution ont été de 20 mL sauf mention contraire. Un pH-mètre de chez VWR modèle symphony (SB70P) a permis de mesurer le pH de chaque solution avant chaque expérience.

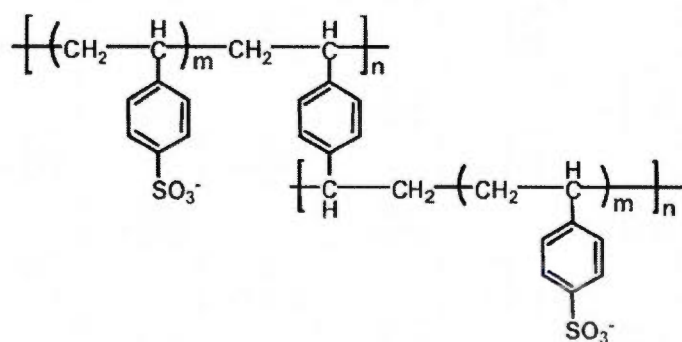


Figure 5 : Structure de la membrane NEOSEPTA CMX® utilisée.

Les spectres UV ont été enregistrés avec un spectromètre UV-visible Varian avec une vitesse de 100 nm min^{-1} dans une cellule en quartz de 1 cm de chemin optique. 500 μL de HCl 5 M ont été ajoutés à 625 μL de la solution d'électrolyse diluée dans 25 mL de KCl 0,5 M afin d'analyser uniquement le spectre UV du cation pyridinium ($\text{pH} \approx 1$) avec des valeurs d'absorbance acceptables.

Les mesures de spectroscopie du photoélectron-X (XPS) ont été obtenues avec un spectrophotomètre XPS PHI 5600-ci (Physical Electronics, Eden Prairie, MN, USA). Une anode en Al K_{α} (1486,6 eV) à 300 W a été utilisée pour l'obtention des spectres de survol (résolution 0,8 eV) et une anode en Mg K_{α} (1253,6 eV) à 300 W pour les spectres en haute résolution (résolution de 0,05 eV). Les analyses ont été effectuées à un angle de 45° par rapport à la surface. La surface analysée a été de 0,8 x 2 mm. L'obtention des spectres en survol entre 0 et 1400 eV a requis 10 min. Les spectres en haute résolution ont été effectués pour les niveaux C 1s, O 1s, N 1s et Pt 4f avec respectivement 15, 15, 30 et 10 balayages. Les énergies de liaison sont reportées par rapport à l'énergie de liaison du carbone 1s à 284,5 eV. Les concentrations atomiques (at. %) de chaque élément ont été déterminées à partir des spectres de survol en considérant l'aire relative de chaque pic, les facteurs de sensibilité relatifs et l'équation suivante :

$$\text{at. \%} = \frac{A_i/S_i}{\sum_i A_i/S_i} \quad (\text{Eq. 9})$$

où A_i est l'aire du pic de l'élément i et S_i le facteur de sensibilité pour cet élément. Les valeurs de S_i utilisés sont 1,0, 1,61, 2,4 et 15,79 respectivement pour les niveaux C 1s, N 1s, O 1s et Pt 4f [24]. La séparation de chacune des contributions a été réalisée à l'aide du logiciel Casa XPS et la modélisation avec des courbes Gaussienne-Lorentzienne. Sur le spectre de cœur, une région est créée puis le nombre de composantes est ajouté. Une fois le spectre de cœur séparé en différentes contributions, la largeur à mi-hauteur (fwhm pour full width at half maximum en anglais) doit être comprise entre 0,8 et 2,5 eV et la valeur de sa construction « fwhm Constr. » entre 1,2 et 1,9 eV. La largeur à mi-hauteur des pics doit être idéalement identique à 0,1-0,2 eV près. Il est possible de fixer la position et le rapport entre

les différents pics en utilisant les différentes options du logiciel. C'est la valeur du pic de plus grande intensité du spectre de cœur du carbone 1s qui est utilisée comme référence. Sa différence avec la valeur standard de 284,5 eV est ensuite reportée sur toutes les énergies de liaison.

Résultats et discussions

Effet du pH de la solution. La figure 6a présente les voltampérogrammes cycliques d'une électrode de platine en présence de 5 mM de pyridine dans une solution de KCl à différents pHs. La valeur du pK_a de la pyridine étant de 5,25 en solution [11], la concentration des ions pyridinium est très faible à pH 7 et donc aucun signal électrochimique n'est observé. Lorsque que le pH diminue entre de 6 et 3, une augmentation du courant de réduction et d'oxydation du couple pyridine/pyridinium est observée vers -0,55 V. Cette augmentation est attribuée à une hausse de la concentration en ion pyridinium au fur et à mesure que le pH diminue. Pour les valeurs de pH inférieures à 5, un autre système électrochimique est observé autour de -0,38 V (ce signal est aussi présent dans une solution ne contenant pas de pyridine). Dans cette gamme de pH, la majorité de la pyridine est protonnée et les protons en solution se retrouvent en excès. Plus le pH diminue et plus le signal est prononcé. Les vagues correspondent à la réduction des ions H^+ présents en solution [12, 25] en quantité limitée et l'oxydation de H_2 selon l'équation :



À un pH proche de 2, l'excès en protons étant plus important, la vague de réduction des H^+ devient plus conséquente que celle de l'ion pyridinium et un courant limite d'oxydation est observé. Ces expériences montrent que lorsque la valeur du pH de la solution est inférieure à celle du pK_a , la réduction des ions pyridinium et celle des H^+ est observée et que lorsque le pH est supérieur à 6, le signal de l'ion pyridinium n'est pas détectable. Les solutions dont le pH est inférieur à 5 et supérieur à 6 ne seront donc pas privilégiées. La même série d'expérience a été réalisée en présence de CO_2 . Pour des valeurs de pHs situées entre 6 et 2,5, le système rédox de l'ion pyridinium en présence de CO_2 est observé sur la figure 6b. Dans tous les cas, le courant de réduction est plus important en présence de CO_2 que lorsque seule la pyridine est en solution. Ce courant correspond à la réduction de l'ion pyridinium et du CO_2 comme l'illustre la figure 3.

À pH 6, le pic d'oxydation est légèrement plus important que le pic de réduction. Le courant d'oxydation correspond à la somme du courant observé en présence de CO_2 sans pyridine (marqué par un pic d'oxydation très prononcé) et à celui généré par l'oxydation du

radical pyridinium. Comme précédemment, à un pH inférieur à 5, la réduction des ions H^+ et l'oxydation de H_2 [25] est visible autour de -0,3 V. Cependant, les valeurs de courant sont moins importantes qu'en absence de CO_2 .

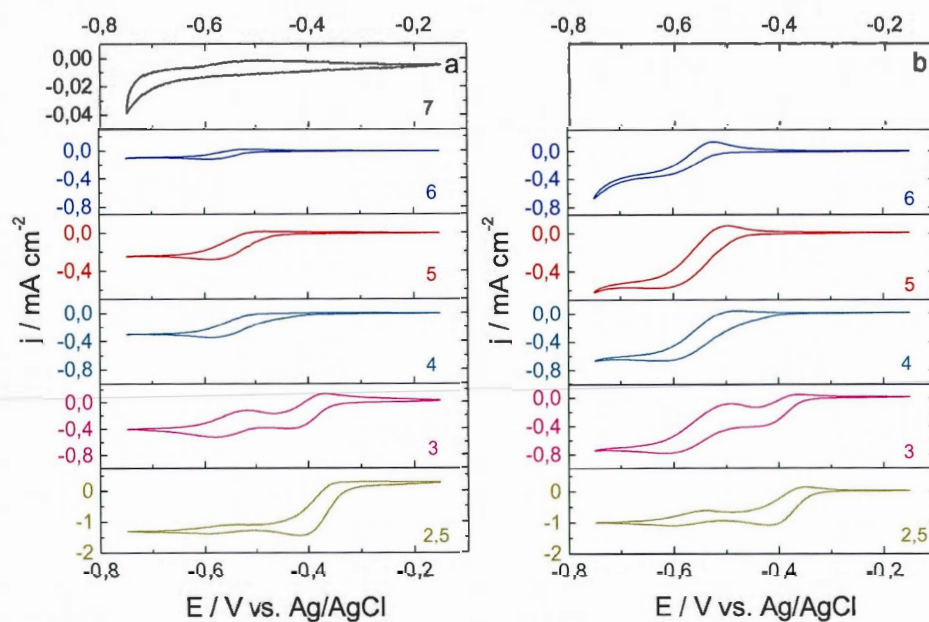


Figure 6 : Voltampérogrammes cycliques d'une électrode de platine en présence de 5 mM de pyridine dans une solution de KCl 0,5 M à différents pHs (a) sans CO_2 et (b) avec CO_2 . $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$, 2^{ème} cycle

Les figures 7a et 7b présentent le premier et le deuxième cycle de voltampérométrie cyclique d'une électrode de platine en présence de 5 mM de pyridine dans une solution de KCl à pH 2,5 en présence et en absence de CO_2 . Sur la figure 7a, il apparaît que la densité du courant de réduction des protons (vers -0,4 V) augmente légèrement entre le premier et le deuxième cycle. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que lorsque la pyridine est réduite en radical en absence de CO_2 , elle libère un H^\bullet et catalyse la réduction des protons (cf. figure 1). Une diminution de la densité de courant de réduction de l'ion pyridinium est également observée entre les 2 cycles sur la figure 7a. Cette diminution peut être attribuée au fait que les protons sont plus facilement réduits que les ions pyridinium [12]. Les protons étant consommés, leur concentration près de l'électrode baisse et devient trop faible pour pouvoir régénérer les ions pyridinium [12]. La concentration en ions pyridinium chute entraînant ainsi une baisse de la valeur de densité de courant.

Sur la figure 7b, lorsque la pyridine est en solution en présence de CO_2 , la densité du courant de réduction des protons (vers -0,4 V) décroît entre le premier et le deuxième cycle. C'est l'effet inverse de celui qui est observé lorsque la pyridine est réduite en absence de CO_2 . Lorsque la pyridine est réduite en radical en présence de CO_2 , elle forme un complexe et libère le radical $\text{CO}_2^{\bullet-}$ (cf. figure 3). Elle ne génère donc plus d'hydrogène. La réversibilité de la réduction des protons étant moins bonne que celle des ions pyridinium [12], sa densité de courant diminue alors que celle des ions pyridinium reste stable.

La comparaison des deuxièmes cycles des figures 7a et 7b montrent que les valeurs de densité de courant autour de -0,4 V sont moins importantes pour la réduction des protons en présence de CO_2 en comparaison à une solution de pyridine seule. L'augmentation du courant de réduction de la pyridine en présence de CO_2 autour de -0,6 V est attribuable à l'interaction entre le radical pyridinium et le CO_2 .

Pour toutes les autres expériences, un pH de 5 a été choisi afin d'avoir un pH suffisamment bas pour que la pyridine soit protonée mais suffisamment haut pour s'affranchir de la réduction des protons et seul le premier cycle sera présenté (sauf mention contraire).

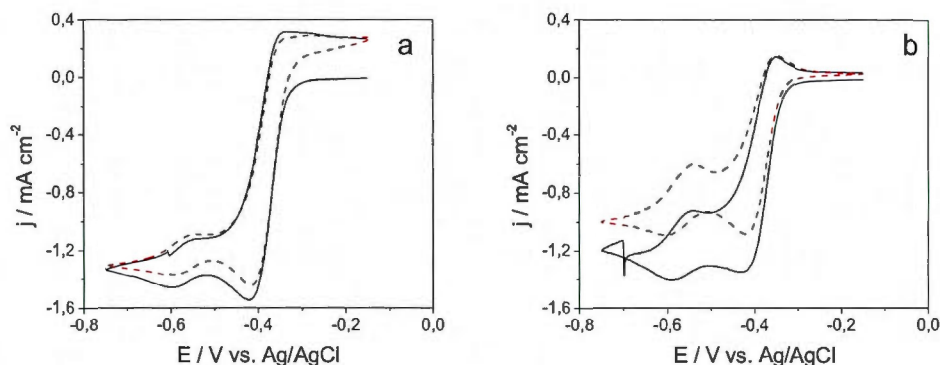


Figure 7 : Voltampérogrammes cycliques d'une électrode de platine en présence de 5 mM de pyridine dans une solution 0,5 M KCl à pH 2,5 (a) sans CO_2 et (b) avec CO_2 . $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, 1^{er} cycle en noir et 2^{ème} cycle en pointillé rouge.

Influence de la vitesse de balayage. La figure 8 présente les voltampérogrammes d'une électrode de platine dans une solution contenant de la pyridine à pH 5 pour des vitesses de balayage comprises entre 1 et 500 mV s^{-1} en absence (a) et en présence de CO_2 (b). Dans les deux cas, la densité de courant augmente avec la vitesse de balayage. Pour les plus hautes vitesses de balayage, la réduction de H^+ et l'oxydation de H_2 (Eq. 10) [25] deviennent visibles autour de $-0,3 \text{ V}$ et déforment les voltampérogrammes. Le fait que le signal des protons n'apparaisse qu'à des vitesses de balayage élevées et soit plus marqué en présence de CO_2 peut provenir de la plus faible réversibilité de la réduction des protons par rapport à la pyridine ou de la différence de valeurs de coefficients de diffusion [12].

En absence de CO_2 , le tracé de la densité de courant en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage donne une droite (insertion figure 8a) et permet d'estimer le coefficient de diffusion à $(7 \pm 2) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ à partir de l'équation de Randles-Sevcik pour une électrode plane dans le cas d'un système réversible [26]. Cette valeur est proche de celle déterminée par le groupe de Bocarsly ($1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) qui a démontré la réversibilité du

système pyridine/pyridinium sur une électrode platine dans les mêmes conditions expérimentales [7].

En comparant les figures 7a et 7b, il apparaît que pour des vitesses de balayage relativement lentes, le courant de réduction est plus important en présence de CO_2 . Ce courant correspond à la réduction des ions pyridinium et du CO_2 comme l'illustre la figure 3. Cependant plus la vitesse de balayage augmente et plus l'effet de la pyridine sur le courant de réduction du CO_2 diminue. Ce phénomène peut être expliqué par la faible valeur de la constante de vitesse de la réaction de transfert d'électron entre le radical pyridinium et le CO_2 ($k = 1,4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [7]). Lorsque la vitesse de balayage devient trop élevée, le transfert électronique entre le radical pyridinium et le CO_2 n'a pas le temps de se faire et la contribution de la réduction de la pyridine seulement est observée autour de $-0,6 \text{ V}$.

Pour la suite des expériences, une faible vitesse de balayage sera utilisée, 1 ou 5 mV s^{-1} , afin que le transfert d'électron entre le radical pyridinium et le CO_2 puisse se faire et de s'affranchir du signal de réduction des protons.

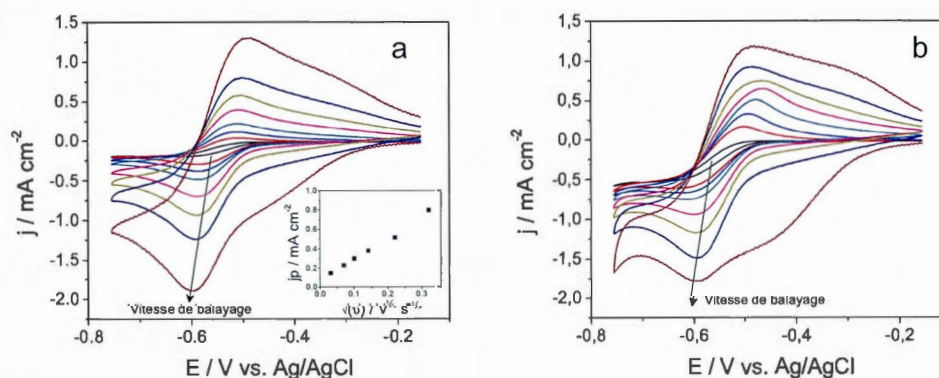


Figure 8 : Voltampérogrammes cycliques d'une électrode de platine en présence de 5 mM de pyridine dans une solution $0,5 \text{ M KCl}$ à $\text{pH} = 5$ à différents vitesses de balayage ($1, 5, 10, 20, 50, 100, 200$ et 500 mV s^{-1}) (a) sans CO_2 et (b) avec CO_2 , 1^{er} cycle. Insertion : Densité de courant du pic cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

Étude de la régénération de la pyridine à l'aide de la spectroscopie UV-visible en absence et en présence de CO₂. Une électrolyse a été réalisée pendant 4 h avec une électrode de platine en présence de 5 mM de pyridine à pH 5 à un potentiel de -0,55 V. La valeur de la concentration de l'ion pyridinium avant et après l'électrolyse a été établie par spectrométrie UV-visible afin de connaître le taux de régénération de la pyridine (cf. figure 9). Des échantillons de la solution ont été prélevés au début, au milieu et à la fin de l'électrolyse puis dilués avec du KCl avant l'analyse par spectrométrie UV. Lors de l'électrolyse, le pH reste relativement stable en absence de CO₂ et en présence de CO₂. La proportion de pyridine et d'ions pyridinium étant fonction du pH, lorsque le pH augmente la concentration et donc l'absorbance de l'ion pyridinium diminuent. Afin de savoir si cette diminution est due uniquement à la variation du pH ou à la consommation de l'ion pyridinium, il a été décidé d'acidifier chaque échantillon pour protoner toutes les molécules et de n'étudier que le spectre de l'ion pyridinium. Celui-ci présente un pic principal à 255 nm dont l'absorbance est de 0,6 avant l'électrolyse comme le montre la figure 9. Dans nos conditions, après une électrolyse de 4 h, l'absorbance diminue de 11%, indiquant que la pyridine est partiellement régénérée selon le mécanisme de la figure 1. Les deux spectres ayant la même forme, seule la valeur maximale est considérée. Après 2 h d'électrolyse, un pic apparaît entre 310 et 370 nm. Il a presque disparu à la fin de l'électrolyse (t = 4 h). L'origine de ce pic n'est pas claire pour le moment. En présence de CO₂, la variation d'absorbance à 255 nm est légèrement plus faible (8%) pour un même temps. Une légère absorbance est décelée entre 310 et 370 nm après 2 h d'électrolyse. Le pic est moins marqué qu'en absence de CO₂ mais a de nouveau presque disparu à la fin de l'électrolyse. Par contre, après 4 h d'électrolyse, en présence de CO₂, un nouveau pic est noté entre 270 et 300 nm. Il semblerait qu'une nouvelle espèce se soit formée. Cette différence de comportement en présence et en absence de CO₂ peut s'expliquer par le fait que le CO₂ peut intervenir dans le mécanisme de régénération de la pyridine (cf. figure 3). Il serait intéressant d'analyser les solutions après l'électrolyse par spectrométrie de masse par exemple pour déterminer les produits secondaires de ce type d'électrolyse.

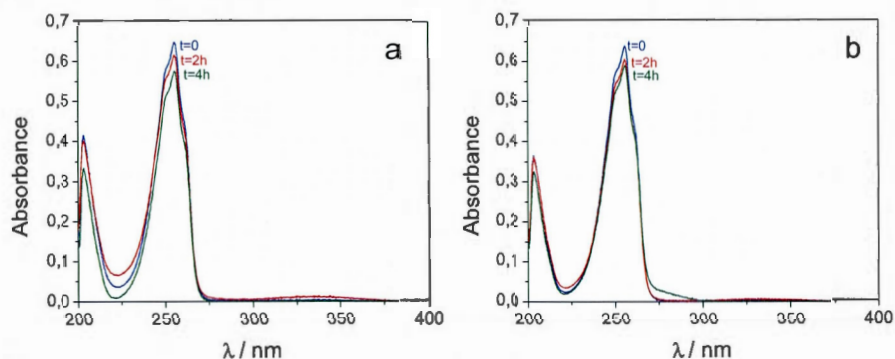


Figure 9 : Spectres UV au début ($t = 0$ en bleu), au milieu ($t = 2$ h en rouge) et à la fin de l'électrolyse ($t = 4$ h en vert) à $-0,55$ V en présence de 5 mM de pyridine (a) sans CO_2 et (b) avec CO_2 .

Influence de la pyridine et de ses dérivés pour la réduction du CO_2 . La figure 10 compare les voltampérogrammes d'une électrode de platine dans des solutions contenant soit de la pyridine, soit un de ses trois dérivés aminés en présence et en absence de CO_2 à pH 5. Pour ces expériences, une vitesse de balayage relativement faible de 1 mV s^{-1} a été choisie afin que l'effet de la pyridine en présence de CO_2 soit plus visible (*vide supra*) et que les voltampérogrammes cycliques soient mieux définis. En absence de CO_2 , une vague de réduction montrant un plateau de courant limité par la diffusion est observée pour l'ion pyridinium (figure 10a), 2-aminopyridinium (figure 10b) et 3-aminopyridinium (figure 10c) alors qu'une augmentation continue du courant est observée pour le 4-aminopyridinium (voir aussi insertion de la figure 10d). Le tableau 4 montre que la valeur du potentiel de demi-vague ($E_{1/2}$) de chaque molécule est inversement corrélé avec celle de son pK_a [7]. En effet, le $E_{1/2}$ du cation pyridinium est de $-0,54$ V, ce qui est légèrement moins négatif que le 3-aminopyridinium à $-0,57$ V et que le 2-aminopyridinium à $-0,60$ V. Il n'est pas possible de déterminer le $E_{1/2}$ du cation 4-aminopyridinium mais on peut l'estimer autour de $-0,70$ V. Il faut noter que toutes ces valeurs sont difficiles à évaluer précisément sur ce système et qu'elles sont seulement données à titre indicatif.

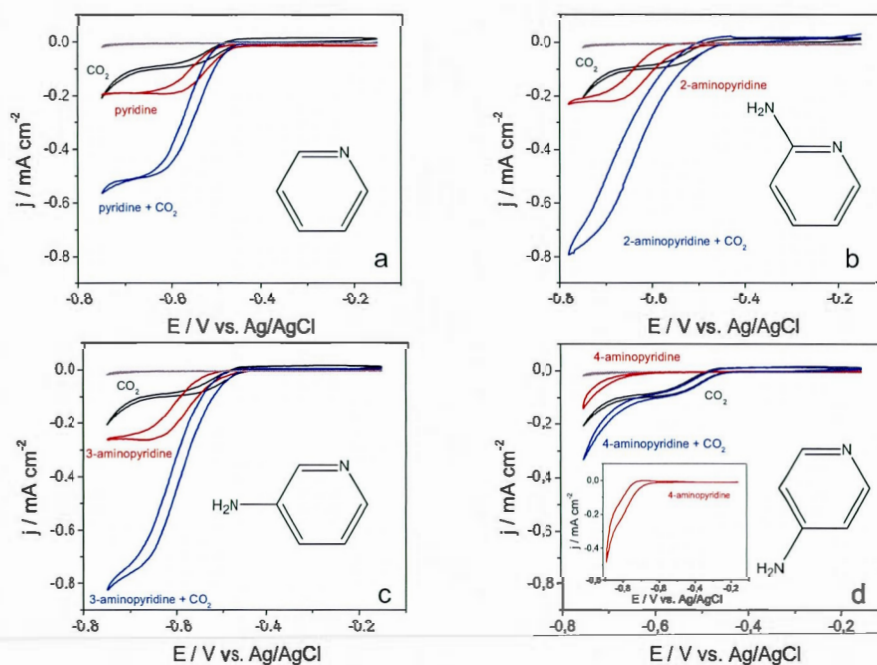


Figure 10 : Voltampérogrammes cycliques d'une électrode de platine dans une solution 0,5 M KCl à pH = 5 (en gris) et en présence de CO_2 (en noir) et en présence de 5 mM de (a) pyridine, (b) 2-aminopyridine, (c) 3-aminopyridine et (d) 4-aminopyridine sans CO_2 (en rouge) et avec CO_2 (en bleu). Insertion : Voltampérogramme cyclique d'une électrode de platine dans une solution 0,5 M KCl à pH = 5 en présence de 5 mM de 4-aminopyridine. $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$, 1^{er} cycle

Tableau 4 : Valeurs des pK_a , potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ et de courant de réduction en absence de CO_2 pour le couple pyridine/pyridinium et ses dérivés. *estimé

	pK_a	$E_{1/2}$
Pyridine/pyridinium	5,25 [11]	0,54
2-Aminopyridine/2-aminopyridinium	6,82 [15]	0,57
3-Aminopyridine/3-aminopyridinium	6,03 [16]	0,60
4-Aminopyridine/4-aminopyridinium	9,11 [17]	0,70*

Les valeurs de courant en absence de CO_2 , donc qui correspondent à la réduction de l'ion protoné, sont légèrement plus importantes pour les molécules substituées avec un groupement amine que pour la pyridine. Ce résultat était attendu car leur valeur de pK_a étant plus élevée que celle de la pyridine, il y a plus d'ions en solution et donc le nombre d'électrons échangés augmente. Cependant, la différence de valeurs de courant de réduction entre la 2 et la 3-aminopyridine semble indiquer qu'il est difficile d'avoir une bonne corrélation entre la position du groupement amine et la valeur courant de réduction. En ce qui concerne la vague d'oxydation, elle n'est visible que pour des vitesses de balayage supérieures à 5 mV s^{-1} comme pour le cas de la pyridine à pH 5 (cf. figure 8).

En présence de CO_2 et de pyridine, le courant de réduction augmente par rapport à celui sans CO_2 et correspond à la réduction de l'ion pyridinium et du CO_2 (cf. figure 3) [7, 8]. En supposant que le mécanisme soit le même pour les dérivés de la pyridine [27], un phénomène identique est observé pour la 2 et la 3-aminopyridine et ce, avec des valeurs de courant encore plus importantes. En ce qui concerne le potentiel de demi-vague de réduction des molécules, plus la valeur du pK_a de la molécule est élevée et plus son potentiel de réduction est négatif. En présence de CO_2 , la valeur de $E_{1/2}$ devient moins négative en comparaison à celle de la molécule seule en solution. La différence de valeur entre $E_{1/2}$ en présence de CO_2 et en absence de CO_2 , diminue avec la valeur du pK_a de la molécule. Ce

déplacement de potentiel en présence de CO_2 est plus important pour la 2-aminopyridine que pour la 3-aminopyridine alors qu'il est inexistant pour la pyridine. Dans le cas de la 4-aminopyridine (figure 10d), aucun phénomène n'a été clairement observé dans nos conditions expérimentales et il ne semble pas y avoir d'effet avec le CO_2 malgré le fait que des bons rendements pour la formation de méthanol ont été obtenus par le groupe de Bocarsly [27].

Dans nos conditions, c'est la 3-aminopyridine qui présente les meilleurs résultats au regard de l'augmentation du courant de réduction du CO_2 avec un début de réduction à un potentiel légèrement plus négatif que la pyridine. Afin de déterminer le rôle de la fonction amine, autre que celui de modifier la valeur du pK_a de la molécule, l'activité électrochimique de l'ion N-méthyle-3-aminopyridinium a été comparée à celle de l'ion N-méthylepyridinium.

Sur la figure 11 sont représentés les voltampérogrammes cycliques d'une électrode de platine en présence des ions N-méthylepyridinium et N-méthyle-3-aminopyridinium avec et sans CO_2 . Il semble que l'ion N-méthylepyridinium n'est pas électroactif [9] et que ses voltampérogrammes se superposent à ceux d'une électrode de platine seule dans une solution de KCl avec ou sans CO_2 (Figure 11a). Une observation similaire est faite pour l'ion N-méthyle-3-aminopyridinium (Figure 11b). Cependant une augmentation de courant est observée en présence de CO_2 et de cet ion par rapport à une électrode de platine seule. Cette augmentation pourrait être attribuée à la présence de la fonction amine. Une première explication serait la présence d'une réaction acide-base entre l'amine et le CO_2 (cf. figure 12). Cependant l'amine de l'ion N-méthyle-3-aminopyridinium n'est pas protonée dans nos conditions car le pK_a est de l'ordre de -6 pour ce type de fonction [18]. Ce type de réaction ne peut donc pas avoir lieu. Toutefois, une autre interaction pourrait entrer en jeu (avant ou après la réduction de la molécule) comme la réaction du CO_2 avec les amines pour former des amides ou des interactions avec des liaisons hydrogènes par exemple. Une expérience de résonance magnétique nucléaire (RMN) avec du $^{13}\text{CO}_2$ pourrait nous donner des informations sur ce type d'interactions.

Fonctionnalisation de l'électrode de platine avec de la pyridine. La figure 13a présente le voltampérogramme associé à l'immobilisation de la pyridine par oxydation électrochimique. Au premier cycle, le pic d'oxydation à +0,95 V est attribuable à l'oxydation du groupement amine et à la formation d'un radical cation qui, en libérant un proton, génère un radical. Ce dernier va ensuite réagir avec la surface de platine et former une liaison covalente entre l'azote de l'amine de départ et l'électrode (cf. figure 4) [21, 22]. Comme il est généralement observé lors des réactions d'électrogreffage, le courant du pic anodique diminue lors du deuxième cycle. Cela indique que la surface de platine est bloquée par la couche organique greffée au premier cycle. Comme la couche n'est pas très conductrice, le taux d'oxydation de l'amine décroît dès que la première couche est déposée. Cette dernière agit comme une barrière physique entre l'électrode et la solution.

L'électrode modifiée avec de la pyridine a été caractérisée par voltampérométrie cyclique afin d'évaluer ses propriétés bloquantes. En effet, la présence d'une couche greffée à la surface d'une électrode de platine peut être démontrée en présence du système rédox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ et la quantité relative de molécules greffées peut être évaluée de façon indirecte [28]. La figure 13b montre que l'électrode non modifiée présente un comportement quasi-réversible attribuable à la réduction et à l'oxydation des espèces électroactives $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$. Par contre, dans le cas d'une électrode modifiée la réponse électrochimique du système rédox est affectée. Le signal a quasiment disparu indiquant que la surface de platine est presque entièrement recouverte d'une couche de pyridine chimisorbée.

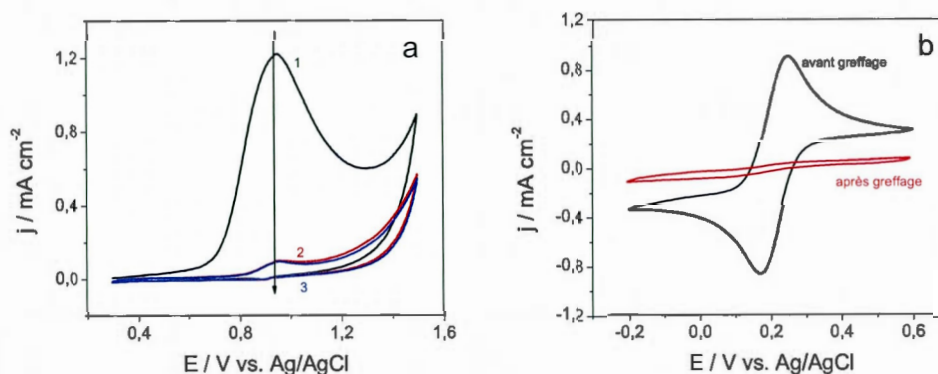


Figure 13 : Voltampérogrammes cycliques d'une électrode de platine (a) en présence de 5 mM de 3-aminopyridine dans une solution 0,5 M KH_2PO_4 ajustée à pH = 8 pour la modification. $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ (b) en présence de 5 mM ferricyanure/5 mM ferrocyanure de potassium ajusté du HCl dilué à pH 5 avant (en noir) et après (en rouge) la modification. $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$, 2^{ème} cycle

L'électrode fonctionnalisée avec de la pyridine a ensuite été caractérisée par spectroscopie du photoélectron X dans le but de déterminer sa composition de surface. La figure 14a présente les spectres de survol enregistrés pour une électrode non modifiée et une électrode modifiée avec de la pyridine. Dans les deux cas, les spectres sont caractérisés par la présence des pics Pt 4f (entre 70 et 80 eV), du pic C 1s (285 eV) et du pic O 1s (530 eV). Dans le cas de l'électrode modifiée, le spectre montre une atténuation importante des pics Pt 4f, Pt 4d et Pt 4p ainsi qu'une augmentation des pics C 1s qui traduisent la formation d'un film à la surface de l'électrode de Pt. De plus, un pic additionnel N 1s (400 eV) est présent et indique la présence de molécules azotées à la surface. Les compositions de surface des électrodes ont été déterminées en intégrant les pics correspondant au carbone, à l'azote, à l'oxygène et au platine du spectre de survol (Eq. 10) et sont reportées dans le tableau 5. L'électrode modifiée a une composition très différente de celle non modifiée. La quantité de platine a été divisée par un facteur de 25, celle d'azote multipliée par 17 et celle de carbone par 3, indiquant que la surface de platine a été recouverte avec une couche organique

relativement importante [29, 30]. La présence d'oxygène dont la concentration reste comparable avant et après modification, est attribuable à la présence d'oxydes de surface qui se forment lorsque que l'électrode est exposée à l'air ambiant.

Le signal du spectre de cœur de l'azote est présenté à la figure 14b. Sous le pic entre 396 et 402 eV, deux contributions avec un rapport 1 : 1 devraient pouvoir être discernées. La première, à 398,6 eV, devrait coïncider avec l'azote de la pyridine [31] et la seconde, à 399,9 eV, avec la liaison de type C-N avec un carbone sp^2 et l'azote de la fonction amine [21]. Dans notre cas, il n'a pas été possible de retrouver ces deux contributions dans des rapports acceptables et reproductibles, il a donc été choisi de ne pas les représenter. On note toutefois la présence du pic à 398,6 eV attribuable à l'azote de la pyridine [31]. L'origine du troisième pic centré autour de 390,5 eV n'est pas claire. Cette valeur ne peut pas correspondre à des formes oxydées de l'azote car ce type de liaison est généralement observé pour des énergies de liaison supérieures à 404 eV [32]. Cependant, elle pourrait peut-être correspondre à un pic Auger de N_2 [33] ou du chlore [34].

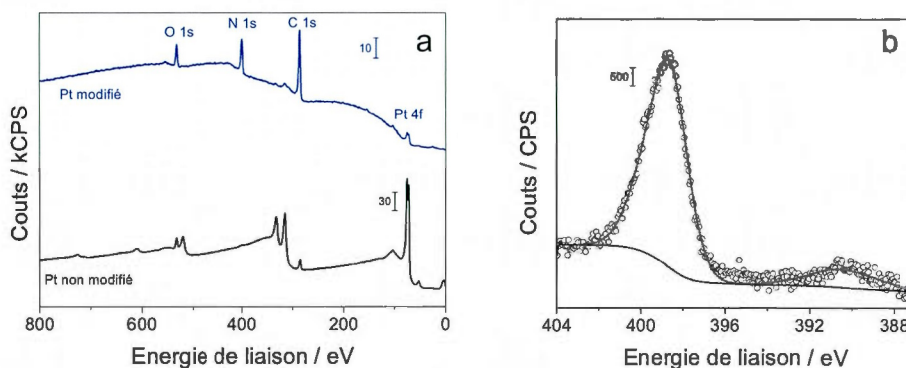


Figure 14 : (a) Spectres de survol d'une électrode de platine non modifiée (en noir) et une électrode modifiée par 3 cycles de voltampérométrie cyclique à une vitesse de balayage de 50 mV s^{-1} entre 0,3 et 1,5 V dans une solution 5 mM de 3-aminopyridine dans KH_2PO_4 0,1 M ajustée à pH 8 (en bleu) (b) spectre de cœur du N 1s de cette électrode modifiée.

Tableau 5 : Pourcentage atomique estimé par mesures XPS pour une électrode de platine non modifiée et une électrode de platine modifiée par 3 cycles de voltampérométrie cyclique à une vitesse de balayage de 50 mV s^{-1} entre 0,3 et 1,5 V dans une solution 5 mM de 3-aminopyridine dans KH_2PO_4 0,1 M ajustée à pH 8.

	% at. C	% at. O	% at. N	% at. Pt
Pt non modifié	23,5	11,5	1,1	63,9
Pt modifié avec de la pyridine	69,6	8,9	19,1	2,4

Effet de la fonctionnalisation de l'électrode platine avec de la pyridine sur la réduction du CO_2 . La figure 15 présente les voltampérogrammes cycliques d'une électrode de platine en présence de CO_2 avant et après fonctionnalisation avec de la pyridine. Le voltampérogramme d'une électrode fonctionnalisée avec de la pyridine en absence de CO_2 montre que le même signal électrochimique qu'une électrode de Pt non modifiée. Aucun signal associé à l'ion pyridinium n'est détectable lorsqu'il est immobilisé à la surface du Pt. Il semble qu'il ne soit plus électroactif. Ce résultat diffère de l'immobilisation de la pyridine sur du carbone vitreux à partir de la 4-aminopyridine [20] qui a montré un gain de 100 mV pour la réduction des protons. Une première hypothèse est que le groupement NH entre le platine et le cycle de la pyridine entraîne une certaine résistivité dans le cheminement de l'électron entre l'électrode et le cycle aromatique. Un deuxième point est que l'azote de la pyridine est en position méta. Il est peut-être nécessaire qu'il soit plutôt en position para comme Tanaka *et al.* sur le carbone vitreux [20]. En solution, les molécules sont peut-être orientées à plat par rapport à la surface de platine, ce qui permet un meilleur transfert d'électron. Une autre hypothèse pourrait être que le nombre de molécules immobilisées à la surface est trop faible pour générer un signal électrochimique détectable dans nos conditions. Il faudrait essayer d'immobiliser plus de molécules à la surface, en imposant un potentiel constant de 1,2 V pendant 10 min par exemple. Cependant, ce type de modification peut entraîner un blocage

partiel ou total du signal du platine si la couche greffée, qui agit comme une barrière physique entre l'électrode et la solution, est trop épaisse. Une autre hypothèse pour expliquer cette perte d'électroactivité serait que la valeur du pK_a de la pyridine immobilisée à la surface de l'électrode Pt soit différente de celui en solution ou de celle lorsqu'elle est immobilisée sur électrode de carbone vitreux [35]. La proximité des molécules de pyridine empêche peut-être leur protonation à cause des répulsions qu'elle pourrait engendrer. Une expérience intéressante serait de travailler à un pH légèrement plus bas pour s'assurer que la pyridine est bien protonée. Malheureusement dès que le pH de l'électrolyte devient inférieur à 5, la réduction des H^+ interfère dans les voltampérogrammes cycliques et il devient difficile d'étudier le système dans ces conditions.

Une autre façon d'immobiliser la pyridine aurait été d'utiliser la réduction des sels de diazonium générés *in situ* à partir de la 3-aminopyridine [36]. Ce type de modification a été testé sur le platine mais n'a pas permis de conclure à une immobilisation efficace et a donc été écarté. Cependant, une étude réalisée sur du carbone vitreux a montré que la pyridine immobilisée à partir de la 3-aminopyridine a une activité électrochimique [19]. Il semblerait donc que la surface de l'électrode joue un rôle très important dans l'activité électrochimique de la pyridine.

L'ajout de CO_2 dans la solution ne permet pas d'observer de signal associé à la molécule immobilisée. Le voltampérogramme se superpose à celui d'une électrode de platine non modifiée. L'activité de la pyridine vis-à-vis de la réduction du CO_2 est complètement inhibée dans ces conditions. Une hypothèse est que le platine étant déjà un bon catalyseur pour la réduction du CO_2 , si la quantité de pyridine immobilisée n'est pas assez importante, l'effet de la pyridine sur le platine n'est peut-être pas visible. Une autre hypothèse est que parce que les molécules de pyridine sont proches les unes des autres, d'une part leur protonation peut être plus difficile et d'autre part lorsque l'ion pyridinium est réduit en radical, les radicaux peuvent se recombinaison plus facilement entre eux et bloquer la surface au lieu d'interagir avec le CO_2 .

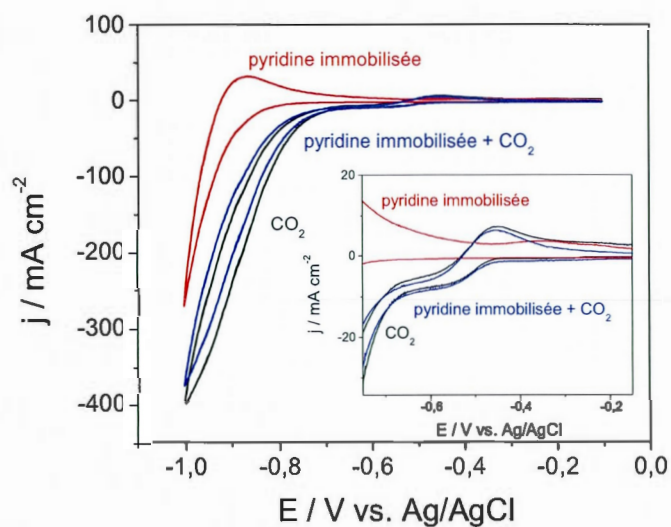


Figure 15 : Voltampérogrammes cycliques d'une électrode de platine en présence de CO_2 (en noir), d'une électrode de platine modifiée avec de la pyridine immobilisée à la surface en absence de CO_2 (en rouge) et en présence de CO_2 (en bleu) dans une solution de 0,5 M KCl ajustée à $\text{pH} = 5$. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, 1^{er} cycle

Conclusion

Les expériences réalisées sur le platine ont montré que la pyridine et ses dérivés substitués avec le groupement amine sont électroactifs dans une solution dont la valeur du pH est inférieure à celle de leur pK_a . La position du groupement amine sur le cycle aromatique permet de moduler les valeurs de potentiel de réduction. Pour un pH donné, plus la valeur du pK_a de la molécule est élevée, plus la valeur du potentiel de réduction est négative. L'utilisation de l'une ou l'autre molécule peut être intéressante pour éviter une réaction de compétition par exemple. En présence de la pyridine, de la 2-aminopyridine et de la 3-aminopyridine, les valeurs de courant de réduction du CO_2 augmentent. Cet effet est attribué à l'interaction entre le radical pyridinium (ou de ses dérivés) et le CO_2 . Le phénomène est plus marqué pour les dérivés avec le groupement amine en position ortho ou méta que pour la pyridine. Aucun effet n'a été observé lorsque la pyridine est substituée avec une amine en position para.

Lorsque l'azote du cycle pyridine est bloqué avec un groupement méthyle et lorsqu'un groupement amine est ajouté sur le cycle en position 3, aucune activité électrochimique n'est observée avec une électrode de platine. Dans le cas de l'ion N-méthylepyridinium, les valeurs de courant de la réduction du CO_2 ne sont pas améliorées. Cependant il est intéressant de noter que dans le cas de l'ion N-méthyle-3-aminopyridinium, le groupement amine semble avoir un effet positif sur la réduction du CO_2 . Des spectres RMN du $^{13}CO_2$ et l'analyse de produits de réaction pourrait permettre de déterminer le type d'interactions entrant en jeu.

L'immobilisation de la pyridine sur du platine semble inhiber l'activité électrochimique de la molécule. Cela indique que la surface joue un rôle déterminant dans l'activité électrochimique de la pyridine. Une étude sur le carbone vitreux est présentée dans la section 6.5 [37] ainsi que dans la section 6.6 [19] et permettra de discuter de l'influence de la surface pour la réduction de la pyridine avec et sans CO_2 .

Références

- [1] M. Gattrell, N. Gupta, A. Co, A review of the aqueous electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons at copper, *J. Electroanal. Chem.* 594 (2006) 1-19.
- [2] I. Taniguchi, Electrochemical and Photoelectrochemical Reduction of Carbon Dioxide, in: R.E.W. J. O'M. Bockris, B.E Conway (Ed) *Modern Aspects of Electrochemistry*, Plenum Press, New York, NY, 1989, pp. 327-400.
- [3] E.E. Benson, C.P. Kubiak, A.J. Sathrum, J.M. Smieja, Electrocatalytic and homogeneous approaches to conversion of CO₂ to liquid fuels, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 89-99.
- [4] Y. Hori, Electrochemical CO₂ Reduction on Metal Electrodes, in: C.G. Vayenas, R.E. White, M.E. Gamboa-Aldeco (Eds), *Modern Aspects of Electrochemistry*, Springer New York, 2008, pp. 89-189.
- [5] B.P. Sullivan, B.M. R., O.T.T. R., C.M. Bolinger, E. Megehee, H. Thorp, M.T. J., Electrocatalytic Carbon Dioxide Reduction, *Catalytic Activation of Carbon Dioxide*, American Chemical Society, Washington, DC, 1988, pp. 52-90.
- [6] Y. Hori, H. Wakebe, T. Tsukamoto, O. Koga, Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous media, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1833-9.
- [7] E. Barton Cole, P.S. Lakkaraju, D.M. Rampulla, A.J. Morris, E. Abelev, A.B. Bocarsly, Using a One-Electron Shuttle for the Multielectron Reduction of CO₂ to Methanol: Kinetic, Mechanistic, and Structural Insights, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 11539-51.
- [8] A.J. Morris, R.T. McGibbon, A.B. Bocarsly, Electrocatalytic carbon dioxide activation: The rate-determining step of pyridinium-catalyzed CO₂ reduction, *ChemSusChem* 4 (2011) 191-6.
- [9] G. Seshadri, C. Lin, A.B. Bocarsly, A new homogeneous electrocatalyst for the reduction of carbon dioxide to methanol at low overpotential, *J. Electroanal. Chem.* 372 (1994) 145-50.
- [10] E.E. Barton, D.M. Rampulla, A.B. Bocarsly, Selective solar-driven reduction of CO₂ to methanol using a catalyzed p-GaP based photoelectrochemical cell, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 6342-4.
- [11] T. Hanai, K. Koizumi, T. Kinoshita, R. Arora, F. Ahmed, Prediction of pK_a values of phenolic and nitrogen-containing compounds by computational chemical analysis compared to those measured by liquid chromatography, *J. Chromatogr. A* 762 (1997) 55-61.

- [12] K. Yasukouchi, I. Taniguchi, H. Yamaguchi, M. Shiraishi, Cathodic reduction of pyridinium ion in acetonitrile, *J. Electroanal. Chem.* 105 (1979) 403-8.
- [13] C. Finn, S. Schnittger, L.J. Yellowlees, J.B. Love, Molecular approaches to the electrochemical reduction of carbon dioxide, *Chem. Commun.* 48 (2012) 1392-9.
- [14] M.L. Gray, Y. Soong, K.J. Champagne, J. Baltrus, R.W. Stevens Jr, P. Toochinda, S.S.C. Chuang, CO₂ capture by amine-enriched fly ash carbon sorbents, *Sep. Purif. Technol.* 35 (2004) 31-6.
- [15] E. Kalatzis, C. Mastrokalos, Reactions of N-heteroaromatic bases with nitrous acid. Part III. Kinetics of diazotisation of 2-aminopyridine, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1974) 498-502.
- [16] E. Kalatzis, P. Papadopoulos, Reactions of N-heteroaromatic bases with nitrous acid. Part 7. Kinetics of the nitrosation of secondary and of the diazotisation of primary [small beta]-aminopyridines, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1981) 248-55.
- [17] E. Kalatzis, Reactions of N-heteroaromatic bases with nitrous acid. Part II. The kinetics of the diazotisation of 4-aminopyridine, *J. Phys. Chem. B* (1967) 277-82.
- [18] E. Kalatzis, C. Mastrokalos, Reaction of N-heteroaromatic bases with nitrous acid. Part 8. Kinetics of the diazotisation of 1-methyl- and 1-methoxy-4-aminopyridinium perchlorate in aqueous perchloric acid, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1983) 53-6.
- [19] J. Agullo, M. Morin, D. Bélanger, Étude de l'activité électrochimique d'une électrode de carbone vitreux modifiée avec de la pyridine, 2012.
- [20] H. Tanaka, A. Aramata, Aminopyridyl cation radical method for bridging between metal complex and glassy carbon: Cobalt(II) tetraphenylporphyrin bonded on glassy carbon for enhancement of CO₂ electroreduction, *J. Electroanal. Chem.* 437 (1997) 29-35.
- [21] A. Adenier, M.M. Chehimi, I. Gallardo, J. Pinson, N. Vilà, Electrochemical oxidation of aliphatic amines and their attachment to carbon and metal surfaces, *Langmuir* 20 (2004) 8243-53.
- [22] R.S. Deinhammer, M. Ho, J.W. Andereg, M.D. Porter, Electrochemical oxidation of amine-containing compounds: A route to the surface modification of glassy carbon electrodes, *Langmuir* 10 (1994) 1306-13.

- [23] S. Huang, J.C.S. Wong, A.K.C. Leung, Y.M. Chan, L. Wong, M.R. Fernandez, A.K. Miller, W. Wu, Excellent correlation between substituent constants and pyridinium N-methyl chemical shifts, *Tetrahedron Lett.* 50 (2009) 5018-20.
- [24] C.D. Wagner, L.E. Davis, M.V. Zeller, J.A. Taylor, R.H. Raymond, L.H. Gale, Empirical Atomic Sensitivity Factors For Quantitative Analysis By Electron Spectroscopy For Chemical Analysis, *Surf. Interface Anal.* 3 (1981) 211-25.
- [25] N. Nanbu, F. Kitamura, T. Ohsaka, K. Tokuda, Adsorption of atomic hydrogen on a polycrystalline Pt electrode surface studied by FT-IRAS: The influence of adsorbed carbon monoxide on the spectral feature, *J. Electroanal. Chem.* 485 (2000) 128-34.
- [26] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods fundamentals and applications*, Wiley, New York 1980.
- [27] A.B. Bocarsly, E. Barton Cole, Conversion Of Carbon Dioxide To Organic Products, United States, January 29, 2010, US 20100187123A1.
- [28] M. D'Amours, D. Bélanger, Stability of substituted phenyl groups electrochemically grafted at carbon electrode surface, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 4811-7.
- [29] G. Chamoulaud, D. Bélanger, Spontaneous derivatization of a copper electrode with in situ generated diazonium cations in aprotic and aqueous media, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 7501-7.
- [30] A. Laforgue, T. Addou, D. Bélanger, Characterization of the deposition of organic molecules at the surface of gold by the electrochemical reduction of aryldiazonium cations, *Langmuir* 21 (2005) 6855-65.
- [31] M. Camalli, F. Caruso, G. Mattogno, E. Rivaola, Adducts of tin(IV) and organotin(IV) derivatives with 2,2'-azopyridine II. Crystal and molecular structure of $\text{SnMe}_2\text{Br}_2\text{AZP}$ and further mössbauer and photoelectronic spectroscopic studies, *Inorg. Chim. Acta* 170 (1990) 225-31.
- [32] S. Biniak, G. Szymański, J. Siedlewski, A. Świątkoski, The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups, *Carbon* 35 (1997) 1799-810.
- [33] M. Neeb, A. Kivimäki, B. Kempgens, H.M. Köppe, A.M. Bradshaw, J. Feldhaus, Conjugate shake-up-enhanced Auger transitions in N_2 , *Phys. Rev. A* 52 (1995) 1224-8.
- [34] Nefedov V.I., Zhumadilov A.K., Konitova T.Y., *J. Struct. Chem. USSR* 18 (1977) 692.

[35] J. Agullo, M. Morin, D. Bélanger, Modification of Glassy Carbon Electrode by Electrografting of In Situ Generated 3-diazopyridinium Cations, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) H758-H64.

[36] J. Agullo, S. Canesi, F. Schaper, M. Morin, D. Bélanger, Formation and Reactivity of 3-Diazopyridinium Cations and Influence on Their Reductive Electrografting on Glassy Carbon, *Langmuir* 28 (2012) 4889-95.

[37] J. Agullo, M. Morin, D. Bélanger, Pyridine Based Cations Reduction At Glassy Carbon Electrode For CO₂ Reduction Application, In preparation (2012).

6.5 Pyridine based cations reduction at glassy carbon electrode for CO₂ reduction application

Julia Agullo, Mario Morin and Daniel Bélanger*

Département de Chimie, Université du Québec à Montréal, Case postale 8888,
succursale centre-ville, Montréal, Québec, H3C 3P8, Canada

* Corresponding author. Tel.: +1 514 987 3000 #3909; fax: +1 514 987 4054.

E-mail address: belanger.daniel@uqam.ca (D. Bélanger)

Abstract

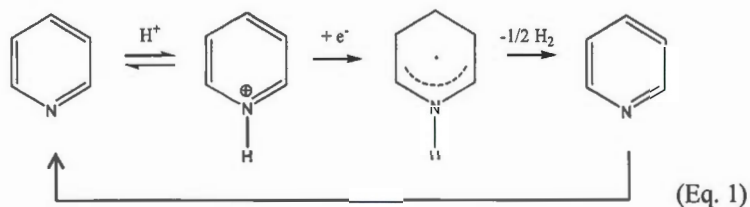
The electrochemical reduction of pyridine and some of its derivatives and their activity for the reduction of CO₂ were investigated on a glassy carbon electrode. More specifically, the influence of the methylation of pyridine's nitrogen and the substitution of amino groups in different position on the pyridine ring were studied. Also, the influence of pyridinium concentration, scan rate and pH of the solution were determined by cyclic voltammetry in the absence and presence of CO₂. A cathodic wave corresponding to the reduction of pyridine and its derivatives was observed at a glassy carbon electrode with a peak potential at around -1.5 V vs. Ag/AgCl for all compounds except for 2-aminopyridine which was at -1.8 V. When CO₂ is added to a pH 5 KCl solution containing pyridine based cations, an enhancement of current is observed for all molecules. This current increases with the order; N-methylpyridinium < pyridinium ≤ 3-hydroxypyridinium < 2-aminopyridinium ≤ 3-aminopyridinium < N-methyl-3-aminopyridinium < 3-dimethyl-aminopyridinium cations. As a general observation, when proton reduction competes with pyridinium reduction or when the scan rate increases, a decrease of the catalytic effect is observed. This study showed that the mechanism for CO₂ reduction in presence of pyridine based cations on glassy carbon is different from the one on Pt. The results on the influence of the methylation of pyridine's nitrogen allowed for the proposed a mechanism involving pyridinium carbene species.

Keywords: Pyridine; Pyridinium reduction; CO₂ reduction; Glassy carbon; Pyridinium carbene.

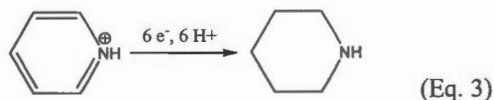
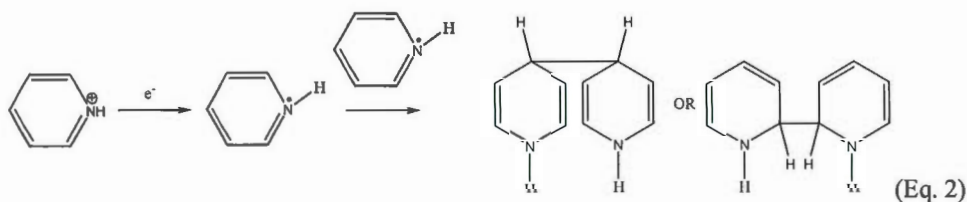
Introduction

In the past several decades the amount of CO_2 generated by combustion of hydrocarbon fuels has dramatically increased in the atmosphere. Since CO_2 is one of the most important atmospheric gases contributing to the greenhouse effect, elevated CO_2 levels contribute to global warming [1]. Electrochemical reduction is a very attractive approach to decrease the effect because it permits, not only to fix CO_2 , but also its further transformation into value-added products. Challenges consist to convert CO_2 to liquid fuels using appropriate catalysts and renewable energy sources, which should be selected considering their cost and their ecological compatibility. Thermodynamic data indicate that CO_2 can be easily transformed (at potentials between -0.25 and -0.55 V vs. NHE) into value-added products such as methanol and formic acid, which could be used for fuel cell applications [2]. Unfortunately, the reaction pathway requires the formation of an intermediate specie ($\text{CO}_2^{\cdot-}$ radical) at a very negative potential (-1.9 V vs. NHE) and is thus hampered by slow kinetics [2]. It is therefore very important to develop highly active catalysts, which can be either dissolved in solution or immobilized at the electrode surface [3]. In this latter case, interactions between catalyst and the substrate are stronger and thus interfacial electron transfer is expected to be favored. The pyridinium ion in aqueous solution has been found to be an effective homogeneous catalyst for the reduction of CO_2 at metal (Pd [4], Pt [5, 6]), semiconductor (p-GaP [7]) and Pt/C-TiO₂ nanocomposite [8] electrodes. Moreover, modified electrodes with pyridine groups could be used to develop electrocatalytic sites for CO_2 reduction [9-12] on carbon electrodes.

Pyridine is a weak base with an aromatic nucleus and the pKa of the conjugate acid pyridinium ion is 5.25 [13]. In aqueous solution, pyridine is reduced at more negative potential than pyridinium cation. The pyridine is first protonated and the reduction of the pyridinium ion leads to a radical pyridinium. It was observed on several electrodes [4] that in a solution containing an excess of protons in comparison to pyridinium ions, the regeneration of pyridinium ions involving hydrogen formation is possible (Eq. 1) [14].



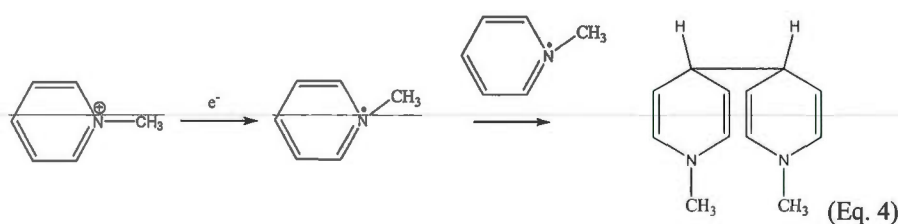
The evolution of hydrogen may be accompanied by side reactions such as the dimer formation [15-18] (Eq. 2) or in the case of Pb, by hydrogenation of pyridine to form piperidine [14] (Eq. 3).



It appears that a key surface interaction is associated with the reduction of pyridinium cation [5, 15]. The reduction potential observed at various metals (Pd, Pt, Au, Ti, Fe, Ni, Cd, Pb and Hg) shifts to more negative potentials from platinum to mercury in the order similar to that of the hydrogen evolution overvoltage [15]. The reduction potential depends not only on the cathode material but on the surface conditions of the electrode [15]. The hydrogen adsorbed on the electrode surface allows cleavage of the N-H bond by reduction of a group having an π -N-H functionality [15]. The reaction pathway of the cathodic reduction of pyridine in aqueous acidic solution is strongly influenced by adsorption [14]. The

reversibility of the electrochemical process depends of the nature of the electrode. It was found reversible on Pt [5, 6] but irreversible on Pd [4] and p-GaP [7] electrodes.

The influence of alkylation of nitrogen of the ring was studied on Pt electrode [4, 15, 19]. Reduction of N-methylpyridinium ion could give the corresponding 4,4', coupled dimers [16, 17, 19] (Eq. 4). In most cases, the chemical step is irreversible without any discernible dissociation because monomeric radicals recombine unpaired electrons yielding a σ -bonded dimer. In much less frequent cases, reversible dimerization radicals can form other types of adducts called π -dimers which exist in solution and also in the solid state [17]. Subsequent hydrogenation or dehydrogenation of the dimer compounds could also occur [14]. In this work, the influence of methylation of nitrogen ring of pyridine on its electrochemical behavior was studied on glassy carbon in aqueous solution.



For CO_2 reduction, the mechanism for the homogenous catalysis of pyridinium ion on Pt was demonstrated by Bocarsly and coworkers [5, 6]. Once the pyridinium ion is reduced into a radical, in the presence of CO_2 the radical can form a carbamate-based radical intermediate with the pyridinium's nitrogen. This further can lead to the formation of the CO_2^- radical. The pathway proceeds through six sequential single-electron transfers leading to the formation of methanol. It is important to keep in mind that alkylation of the pyridinium's nitrogen suppresses the catalytic behavior of the pyridinium ion. It appears that the surface can play a significant role but the mechanism is dominated by solution processes.

Imidazolium cation was found also to be an effective catalyst for CO_2 reduction [20, 21]. However, in this case, alkylation of the imidazolium' nitrogen has no effect on the catalytic behavior [20, 21]. The mechanism proposed by Bocarsly *et al.* for CO_2 reduction in

presence of imidazolium ion on pyrite electrode involves carbene species [20, 21]. Electroreduction of imidazolium leads to N-heterocyclic carbene, which reacts with CO_2 to form carboxylic acid. The latter is further reduced to formic acid, regenerating imidazolium [20, 21].

In this work, pyridine (Pyr) and substituted pyridines (Pyr-R where R can be methyl or amino groups) were investigated as catalysts for the reduction of CO_2 at a glassy carbon electrode in aqueous solution. The present work builds on studies on pyridine [4-7, 22] and on imidazole [20, 21] of Bocarsly's group. Also, amino derivatives of pyridine were investigated because several reports demonstrated that amines interact with CO_2 and were used for CO_2 removal [23]. The pyridinium and substituted pyridinium cations were characterized by cyclic voltammetry and their activity toward CO_2 was compared in aqueous solution on glassy carbon electrode. The reactivity of reduced pyridinium ion and some of its derivatives with and without CO_2 was investigated as a function of catalyst concentration, the pH of the solution and the scan rate. The influence of the substitution and the nature of the substrate on the catalytic effect were studied with the pyridine derivatives shown in Scheme 1. The mechanism for CO_2 reduction on glassy carbon electrode was discussed.

Experimental

Reagents. 3-aminopyridine (Alfa Aesar) was purified by column chromatography (silica/ethyl acetate). The iodide salt of N-methylpyridinium and N-methyl-3-aminopyridinium ions were synthesized in anhydrous ethyl ether with methyl iodide from pyridine and purified 3-aminopyridine, respectively [24]. Pyridine, 2-aminopyridine, 4-aminopyridine, 3-hydroxypyridine, 3-dimethylaminopyridine, potassium chloride, potassium bicarbonate, potassium hydroxide and hydrochloric acid were used as received from Aldrich, (99%+).

Instrumentation and procedure. Cyclic voltammetry was performed in a one-compartment cell using a three-electrode configuration with glassy carbon electrode obtained from Bioanalytical Systems Inc. ($d = 3$ mm). Glassy carbon plates (SPI Supplies/Structure Probe, Inc.) were used for controlled-potential electrolysis in two-compartment cell of 40 mL separated by a Neosepta CMX membrane (Tokuyama Soda Co. Ltd. Japan). Its thickness is $144\text{ }\mu\text{m}$ when it is dehydrated. All potentials were reported versus the Ag/AgCl reference electrode (NaCl 3 M) and platinum gauze was used as counter electrode for all experiments. Electrochemical measurements were carried out using an electrochemical interface SI1480 (Solartron Instruments). All solutions were prepared using Nanopure water ($\rho > 18.2\text{ M}\Omega\text{ cm}^{-1}$) and degassed by bubbling with nitrogen (grade 4.8) for 30 min. or carbon dioxide (99.998 %+) for 40 min. before each experiment.

The glassy carbon electrode surface was cleaned by polishing with Buehler $1\text{ }\mu\text{m}$ alumina slurry (Tech-Met Canada). Then, the electrode was rinsed with Nanopure water followed by 5 min. of sonication to remove impurities. The pH of the electrolyte solution was adjusted at 5.0 (or less) before each experiment by using HCl and KOH at various concentrations (between 10^{-3} and 5 M). The concentration of pyridinium ($\text{pK}_a = 5.25$ [13]), 3-aminopyridinium ($\text{pK}_a = 6.03$ [25]), 2-aminopyridinium ($\text{pK}_a = 6.82$ [26]), 4-aminopyridinium ($\text{pK}_a = 9.11$ [27]), 3-hydroxypyridinium (4.86 [28]) and 3-dimethylaminopyridinium (6.45 [29]) species in solution was calculated from the following equation:

$$[\text{pyridiniumcation}] = \frac{[\text{pyridine}]_{\text{added to the solution}}}{1 + 10^{(\text{pH} - \text{pKa})}} \quad (\text{Eq. 5})$$

UV-visible spectra were recorded with a UV-visible spectrophotometer from Varian with a scan rate of 100 nm min^{-1} in a 1 cm path length quartz cell. 100 μL of 5 M HCl were added to 10 mL of the electrolysis solution diluted in 0.5 M KCl in order to obtain only the pyridinium ion spectrum ($\text{pH} < 2$) with acceptable absorbance value. For pyridinium electrolysis, a dilution factor of 50 was used. For N-methylpyridinium electrolysis, two dilutions were necessary (1.4 and 83) in order to observe two spectral regions with acceptable absorbance. Diluted solutions by 50, 83 and 1.4 were obtained by adding an aliquot volume 0.5, 0.3 and 5 mL of the electrolysis solution in final volume 25, 25 and 7 mL of 0.5 M KCl, respectively.

Results and discussion

Reduction of pyridine at glassy carbon electrode in KCl at pH 5 in the absence and presence of CO₂. Figure 1a shows cyclic voltammograms recorded at a glassy carbon electrode in 0.5 M KCl in the absence and presence of pyridine. In the absence of pyridine, under nitrogen, the onset of the current density occurs at -1.6 V and corresponds to the hydrogen evolution reaction. In the presence of pyridine, the cyclic voltammogram shows a reduction peak at -1.49 V. This peak is attributed to the reduction of pyridinium ions. The absence of an oxidation peak on the reverse scan indicates that the process is irreversible. Various pyridine derivatives have displayed electrochemical irreversibility on glassy carbon electrode in aqueous electrolyte [16]. This contrasts with Pt electrode which is characterized by reversible electrochemistry [5]. As for Pd [4] and Pt [5, 6] electrodes, if the pH of the solution is greater than 7, no cyclic voltammetric features associated with pyridine are observed in the absence of CO₂ at low scan rate until -1.8 V (not shown), indicating that the electroactive species are the protonated pyridinium cations in these experimental conditions [14, 15].

Figure 1b shows cyclic voltammograms recorded at a glassy carbon electrode in 0.5 M KCl saturated with CO₂ in the absence and presence of pyridine. After saturating the solution with CO₂, the cyclic voltammogram shows an ill-defined reduction wave with a current onset at slightly more positive potential (-1.4 V). The cathodic half-wave potential of CO₂ on glassy carbon was estimated at -1.5 V. This value is close to the one found by Hernández *et al.* [30] for CO₂ reduction at a glassy carbon electrode in a KCl solution. To study the effect of pyridine on CO₂ reduction, pyridine was added to the KCl solution saturated with CO₂. In this case, the cathodic peak current associated with pyridinium reduction is enhanced in comparison to the one in the absence of CO₂. This effect is consistent with a catalytic interaction. It should be noted that when experiments were performed with pyridine and HCO₃⁻ (instead of CO₂), the cathodic peak current associated with pyridinium reduction was not enhanced. This confirms the interaction between CO₂ and the pyridinium ion. This phenomenon looks like to the one observed on Pd [4] or Pt [5, 6] or p-GaP [7] but at potential more negative. Figure 2 shows cyclic voltammograms recorded at a glassy carbon electrode

in 0.5 M KCl containing 5 mM of 3-hydroxypyridinium ions in the presence of CO₂ at pH 6.3 and 5.

In the pH 5 solution, a well-defined cathodic peak attributed to the reduction of pyridinium ions is observed at -1.5 V. In contrast, at pH 6.3, the redox waves are slightly shifted to more negative potential and the first cathodic process appears as a shoulder. The intensity of the second cathodic wave is higher at pH 6.3 than at pH 5. We postulate that the second peak at -1.7 V in Figure 1 is related to the reduction of a CO₂-pyridine complex.

Influence of the scan rate on the pyridinium ion reduction in the absence and presence of CO₂. Figure 3a shows cyclic voltammograms recorded at a glassy carbon electrode in 0.5 M KCl containing 5 mM of pyridinium ions at different scan rates in the absence and presence of CO₂. The peak current density associated to the pyridinium ion reduction at -1.5 V increases with scan rate in both cases. A second peak which shifts toward more negative value and whose intensity increases with scan rate appears between -1.6 and -2 V in the absence and presence of CO₂. Its origin is related to the pyridine reduction and it seems to be more defined in the presence of CO₂. The insets of Figure 3a show that the cathodic peak current at -1.5 V varies linearly with the square root of scan rate in the absence and presence of CO₂, characteristic of a diffusion process [31]. This behavior is similar to the one observed on Pt and p-GaP electrodes [6] or polypyridyl ruthenium complexes on glassy carbon [12]. Figure 4 presents a plot of the difference of the normalized (by the square root of the scan rate) peak current density recorded with and without CO₂ as a function of the square root of the scan rate. It shows that the effect of pyridinium ion on CO₂ reduction decreases when the scan rate increases. The effect of pyridinium on CO₂ reduction is more visible for low scan rate such 1, 5 or 10 mV s⁻¹. This result will be discussed in the general discussion.

Influence of the pyridinium ions concentration in the absence and presence of CO₂. Figure 5a shows the cyclic voltammogram of glassy carbon electrode in solutions containing different concentrations of pyridine in the absence of CO₂. The cathodic peak current density

at -1.5 V increased with pyridinium ions concentration. This peak corresponds to the reduction of pyridinium ions and its potential was found to be nearly independent of the pyridine concentration. The current density of the cathodic peak was found to increase linearly with pyridinium concentration between 0.6 and 60 mM (Figure 5a, inset). This indicates that the reaction is first order with respect to pyridinium ions in this concentration range [6].

Figure 5b shows the cyclic voltammogram of glassy carbon electrode in a solution containing several concentrations of pyridine in the presence of CO_2 . As for the case without CO_2 , the cathodic peaks current density at -1.5 and at around -1.7 V increased with pyridinium ions concentration. The peak at -1.5 V corresponds to the reduction of pyridinium ion and its potential is almost independent of the pyridine concentration. The second peak at -1.7 V is related to the reduction of a CO_2 -pyridine complex. Its potential value is more negative as the concentration increases. The cathodic wave for pyridinium ions reduction in presence of CO_2 is well-defined up to 50 mM concentration in pyridinium ions. However the shape of the cyclic voltammogram for 50 mM solution differs as a decrease of the current is observed. This could indicate the poisoning of the electrode surface. After scan reversal, the electrode surface seems to be reactivated as indicated by the presence of a cathodic wave at -1.83 V. It is important to note that it was not possible to obtain a good cyclic voltammetric response for the reduction of CO_2 for pyridinium ions concentration higher than 50 mM. For example, for a concentration of 60 mM, the current decreases. In this case, π interactions with the glassy carbon surface could explain the saturation of the electrochemical signal for high pyridine concentration. It could be reasonable to imagine that at high concentration pyridine is adsorbed on the surface and poisons the electrode. As in the absence of CO_2 , the current density of the cathodic peak at -1.5 V was found to increase linearly with pyridinium ions concentration between 0.6 and 50 mM (Figure 5b, inset). This indicates that the reaction is first order with respect to pyridinium ions in this concentration range [6]. In all cases, the cathodic peak current associated with pyridinium reduction is enhanced in comparison to the one seen in the absence of CO_2 . This effect is consistent with a catalytic process.

Figure 6 presents the difference of the cathodic peak current density in the presence and in the absence of CO_2 for different concentration of pyridinium ions as a function of the

pyridinium ions concentration. It shows that the effect of pyridinium ions concentration on CO_2 reduction increases linearly up to a concentration of 30 mM and increases more rapidly for higher concentration (50 mM of pyridinium ions) in our experimental conditions. The drastic increase is not fully understood and appears to be at odd with the poisoning of the electrode surface mentioned above.

Influence of the acidity of solution pH on pyridine electrochemical activity. The cyclic voltammogram of a glassy carbon electrode in the presence of 5 mM of pyridine was recorded for different solution pHs between 2.5 and 5. Figure 7a shows that the cathodic peak current density at -1.5 V increases when the pH decreases. This peak corresponds to the reduction of pyridinium ions. A lower pH involves a higher pyridinium cations concentration. Between pH 3 and pH 5, the increase current density of the cathodic peak is mostly related to the increase of pyridinium ion concentrations. At pH 2.5, the concentration of protons becomes larger than that of pyridinium ions. Moreover, at pH 2.5, the potential of protons reduction is less negative and occurs close to that of pyridinium ions. Free protons can be reduced and the hydrogen evolution is concomitant with pyridinium reduction. The current observed at pH 2.5 is the sum of proton and pyridinium ions reductions.

Figure 7b presents the cyclic voltammogram of glassy carbon electrode in a KCl solution without CO_2 and in KCl solution containing 5 mM of pyridine at pH 5 in the absence and presence of CO_2 . In the absence of pyridine, under nitrogen, the onset of the current occurs at -1.5 V and corresponds to the hydrogen evolution reaction. In the presence of pyridine, the cyclic voltammogram shows a reduction peak at -1.5 V that is attributed to the reduction of pyridinium ions. When the KCl solution containing pyridinium ions was saturated with CO_2 at pH 2.5, no appreciable catalytic current was observed in comparison to a solution containing only pyridine at the same pH. The results of the same experience at pH 5 are presented in the inset of Figure 7b for comparison purpose. At pH 5, in the presence of CO_2 , the cathodic peak current associated with pyridinium ions reduction is enhanced in comparison to the one seen in the absence of CO_2 . This effect is consistent with a catalytic process.

The absence of catalytic effect at pH 2.5 could be explained by the competition between pyridinium and proton reductions. In fact, at this pH, hydrogen evolution starts at the same potential of pyridinium ions reduction. This indicates that the catalytic effect of pyridine on CO_2 reduction is discernible only when the proton and pyridinium reduction occurs at different potential on glassy carbon electrode.

Controlled-potential electrolysis of pyridinium ion in the absence and presence of CO_2 .

To investigate the pyridinium reduction reaction further, controlled-potential electrolysis at -1.6 V with a glassy carbon electrode in a KCl solution containing 5 mM of pyridinium cations was performed for 6 h in the absence and presence of CO_2 . To determinate if the pyridinium ion can be regenerated as illustrated on Eq. 1, the pyridinium ions concentration was monitored by UV measurements during the electrolysis. Figure 8 presents the UV spectra of the initial solution and the solution after every 30 min. of electrolysis. The pH of the solutions was adjusted prior to the UV spectra measurements to ensure the complete transformation of pyridine into pyridinium ions. The absorbance of the main peak at 255 nm decreases from 0.80 to 0.62 indicating that pyridinium ions were consumed. The same experiment performed in the presence of CO_2 gave very similar results (not shown). As observed in the absence of CO_2 , the absorbance of the main peak at 255 nm decreased from 0.80 to 0.65 indicating that the pyridinium ions are also consumed. In both cases, the ratio of the moles of consumed pyridinium ions by the number of moles passed during the electrolysis is close to 0.2. Thus, 20 % of pyridinium ions are not regenerated and transformed into unknown reaction products. Thus, it appears that regeneration of pyridinium ions as shown in Eq. 1 occurs only partially in our conditions. For the moment, the reaction (or degradation) products are not identified.

In the absence of CO_2 , the pH of the solution increased from 5 to 7 in 5h30min and reached 9 after a 6 h electrolysis. At pH 7, the pyridinium ions concentration is very small (0.05 mM). Protons reduction occurs and causes an important increase of the solution pH. In the presence of CO_2 , the pH of the solution increases only to 6 in 6h. This could be explained by the buffer formed with CO_2 in water [32].

Influence of amino groups substitution on the pyridine activity in the absence and presence of CO₂. The electrochemical activity of the 2, 3 and 4-aminopyridinium cations in the presence and absence of CO₂ was investigated to determine the influence of the position of the amino group on the pyridine ring. In KCl solution at pH 5, the nitrogen atom in the ring of 2, 3 and 4-aminopyridine is protonated to form the corresponding pyridinium but the nitrogen of the amino group (anilinium) remains deprotonated. The pKa for the pyridinium form is 6 and -1 for the pyridinium and anilinium moieties at 20°C [25]. Figure 9a shows the cyclic voltammograms in the presence of 5 mM of 2-aminopyridinium ions in the absence and presence of CO₂. In the presence of the pyridine derivative without CO₂, the cyclic voltammogram shows an irreversible cathodic wave with a reduction peak at -1.79 V that is attributed to the reduction of 2-aminopyridinium ions. As for pyridinium ions, when CO₂ is added to the solution, the cathodic peak current is enhanced. Figure 9b shows the cyclic voltammograms in the presence of 5 mM of 3-aminopyridinium ions in the absence and presence of CO₂. The same behavior and the same current values as 2-aminopyridinium ions were observed but at less negative potential (-1.56 V). It is interesting to note that the hydrogen evolution is more important and starts at less negative potential with the 3-aminopyridinium ions for a same solution pH of 5. The same experiment was repeated for the 4-aminopyridinium ions but they were not found to be electroactive between -0.1 and -2.1 V. At potential more negative than -1.9 V the reduction of protons is predominant and the 4-aminopyridinium ions reduction could overlap with the hydrogen evolution reaction.

Figure 10 shows the cyclic voltammograms in the presence of 5 mM of 3-dimethylaminopyridinium ions in the absence and presence of CO₂. The same behavior as 3-aminopyridinium ions were observed but at less negative potential (-1.54 V) and with higher current density values.

The 3-aminopyridinium cations show an interesting behavior and display a higher activity for CO₂ reduction than pyridinium ions. The effect of its concentration on CO₂ reduction was investigated. Figure 11 shows the cyclic voltammogram of glassy carbon electrode in the absence and presence of CO₂ in a solution containing several concentrations of 3-aminopyridine. Under nitrogen flow, the cathodic peak current density at -1.54 and around -1.8 V increases with 3-aminopyridinium concentration (Figure 11a). The peak at

-1.54 V corresponds to the reduction of 3-aminopyridinium ions and its potential was found to be nearly independent of the concentration as for pyridinium cations. The second peak between -1.7 and -1.9 V could be related to the reduction of the 3-aminopyridine form. As for pyridinium ion, a linear relationship is observed between the current density at -1.54 V and the 3-aminopyridinium cations concentration (inset Figure 11a). This indicates that the reaction is first order with respect to 3-aminopyridinium ions between 0.9 to 91 mM [6]. Figure 11b shows the cyclic voltammogram of glassy carbon electrode in a solution containing several concentrations of 3-aminopyridine in the presence of CO_2 . As for the case without CO_2 , the cathodic peak current density increased with 3-aminopyridinium ions concentration. More than two peaks are visible for concentration higher than 27 mM. The peak observed at -1.56 V corresponds to the reduction of 3-aminopyridinium ions and its potential is independent of the pyridine concentration and the second one between -1.7 and -1.9 V to the reduction of a CO_2 3-aminopyridine complex. The origin of the other one at more negative potential is unclear for the moment. The current-density of the cathodic peak at -1.56 V was found to increase linearly with 3-aminopyridinium cations concentration in the presence of CO_2 for a range concentration varying from 1 to 100 mM (insets of figure 11b). The reaction is first order with respect to 3-aminopyridinium in this concentration range [6].

Figure 12 presents the difference of the cathodic peak current density in the presence and absence of CO_2 for different concentration of 3-aminopyridinium ions. It shows that the effect of pyridinium ions on CO_2 reduction increases with concentration up to 30 mM of 3-aminopyridinium ions and thereafter the differential current reaches a plateau for higher concentration. This plateau value is superior to the one measured for pyridinium species at 30 mM (Figure 6). The effect with CO_2 is more significant with 3-aminopyridinium ions but becomes less important than pyridinium ions for a concentration of 50 mM (Figure 6).

Influence of alkylation of pyridine's nitrogen on the efficiency of the pyridine activity in the absence and presence of CO_2 . The influence of the N-methyl group was investigated first with N-methylpyridinium ions. Figure 13a presents the cyclic voltammogram of glassy

carbon electrode in the presence of a KCl solution containing 5 mM of N-methylpyridinium ions at pH 5 in the absence and presence of CO₂. In the absence of CO₂, the cyclic voltammogram shows a reduction peak at -1.46 V and an oxidation peak at -0.35 V. The peak at -0.35 V is clearly related to the cathodic peak because it is only observed when the potential sweep was extended to potential more negative than -1.5 V. The cathodic peak corresponds to the reduction of the N-methyl-pyridinium ions. For the subsequent scans (not shown), the current for the both the cathodic and the oxidation peaks decrease. After several scans, the cathodic current stabilized at about 65 % of the value of the first scan and the oxidation peak is no longer observed. Polishing of the electrode was required to observe both peaks again. Both peaks are narrower than that observed for pyridinium ions and the shape of the oxidation peak is rather unusual. The voltammetric response is similar to that of molecules containing quaternary pyridine-type nitrogen that formed dimer after had been reduced into a radical [17] (Eq. 4 and vide supra). After saturation of the solution with CO₂, only the cathodic peak associated with N-methylpyridinium ions reduction is observed and enhanced slightly. It is important to mention that the glassy carbon was polished between experiments without and with CO₂. Thus, the absence of oxidation peak could be related to the presence of CO₂. As for pyridinium cation, these results are consistent with a catalytic interaction between N-methylpyridinium ions and CO₂. However, the difference of the cathodic peak current density with and without CO₂ is smaller when a methyl group is present on the nitrogen cycle in comparison to pyridine alone.

The influence of amino group and methylation was studied with N-methyl-3-aminopyridinium ions. The nitrogen of the amino group of the N-methyl-3-aminopyridinium ion remains deprotonated because the pK_a of the anilinium for this type of molecule is around -6 [33]. Figure 13b shows the cyclic voltammograms in the presence of 5 mM of N-methyl-3aminopyridinium ions in the absence and presence of CO₂. The cyclic voltammetry behavior is similar to that of the 3-aminopyridium ions (Figure 9b). This result indicates a synergy effect between N-methyl and amino group.

To investigate further the N-methylpyridinium ions system, controlled-potential electrolysis was performed at a potential of -1.46 V with a glassy carbon electrode in a KCl solution containing 5 mM N-methylpyridinium ions for 6 h. The evolution of the

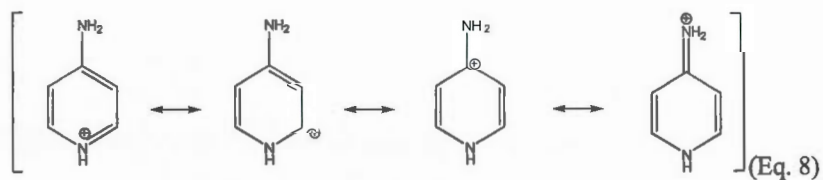
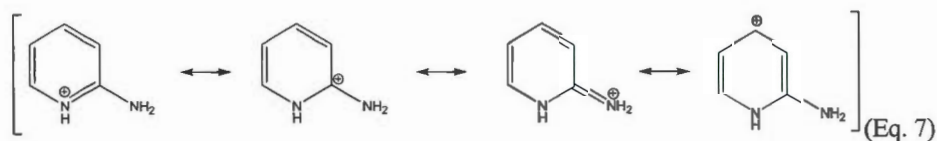
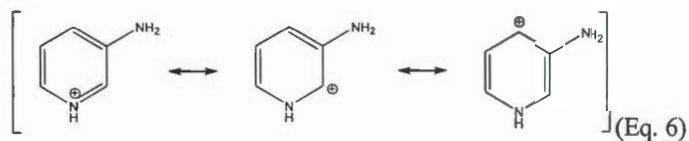
N-methylpyridinium ions concentration was monitored by UV-visible spectroscopy. Figures 14a and b present the evolution of UV-visible spectra during the electrolysis. Figure 14a (and inset) shows that the absorbance of the peaks at 225 and 258 nm is quasi constant indicating that, in contrast to pyridinium ions, N-methylpyridinium cations are not consumed during the electrolysis. However, Figure 14b shows that two additional peaks appear at 287 and 351 nm for the less diluted sample. It is important to mention that to detect these peaks it was necessary to acidify the samples. The appearance of these peaks at higher wavelength is consistent with the formation of dimers. An exponential increase of the absorbance (Figure 14 inset) could indicate a first-order reaction. However, the dimer formation usually occurs in second-order kinetic. This observation prevents conclusions to be drawn about the nature of the reaction products (eg. dimer or degradation products) based exclusively on electrochemistry data. Moreover, this absorbance band could be also related to the reaction of the iodide counter ion of N-methylpyridinium with hydrochloridric acid in KCl to form HIO_3 [34]. Nuclear magnetic resonance and/or mass spectrometry analysis could be performed to identify and clarify the product being formed. The pH of the solution increases from 5 to 10.6 during the first hour and remains stable at around 10.7 for the remainder of the electrolysis. The absence of a conjugated base such as with pyridine/pyridinium and hydrogen evolution can explain this important increase of the solution pH.

General discussion

Electroactivity of pyridinium derivative cations at a glassy carbon electrode. The cathodic peak potential for the reduction of pyridinium, 3-hydroxypyridinium (not shown), 3-aminopyridinium, 3-dimethylaminopyridinium, N-methylpyridinium and N-methyl-3-aminopyridinium ions is around -1.5 V for these 6 molecules and at -1.8 V for 2-aminopyridinium ion in aqueous solution at glassy carbon electrodes. This quite high negative potential value can be explained for pyridinium, 2-aminopyridinium and 3-aminopyridinium cation which have $^+\text{N-H}$ bond [15]. In fact, the reduction potential depends not only on the electrode material but also on the surface condition of the electrode, in particular the presence or not of adsorbed hydrogen [15]. Pyridinium based cations are

reduced at glassy carbon electrode at around -1.5 V. Thus the destabilization of the reduced pyridyl N-H bond could occur close to this potential. This is in a good agreement with the fact that the reduction potential observed at various metals shifted to more negative value similarly to that of the hydrogen evolution overvoltage [15].

The reduction peak potential of pyridinium derivative cations with primary amine was found to be inversely related to the pK_a of the molecule: pyridinium (-1.49 V, $pK_a = 5.25$), 3-aminopyridinium (-1.54 V, $pK_a = 6.03$) and 2-aminopyridinium cations (-1.78 V, $pK_a = 6.82$). This is consistent with results published on a Pt electrode [5]. The 2- and 4-aminopyridinium cations are more stable than the 3-aminopyridinium ions. The electron donor capacity of the pyridine nucleus of the protonated 3-aminopyridine must be much smaller than that of 2- and 4-aminopyridine. In the case of the protonated 3-aminopyridine, the positive charge of the ring nitrogen is delocalized only into the π -system of the pyridine nucleus (Eq. 6). In the case of the protonated 2- and 4-aminopyridines, the delocalization of the positive charge into the π -system of the ring is greatly diminished by resonance between the positively charged ring nitrogen and the exocyclic amino-group (Eqs. 7 and 8, respectively) [25].



Pyridinium cations substituted with tertiary amine were found to have the best catalytic activity for CO₂ reduction. Steric hindrance does not seem to affect interaction between the amino group and CO₂. It is important to note that when the 3-hydroxypyridinium cation is used in the same conditions (not shown), the same current and the same reduction potential as single pyridinium cation are observed. This indicates that the lone pair on the nitrogen atom of the amino group interacts with CO₂.

For N-methylpyridinium and N-methyl-3-aminopyridinium cations, despite that the N-H bond is not present, because the nitrogen of the ring is blocked by methyl group, the cathodic peak potential is still close to -1.5 V. This suggests that pyridinium nucleus form π interactions with the glassy carbon surface and that they are predominant.

The cathodic current density values are different for the same quantity of electroactive molecule (5 mM pyridinium form). The current for the pyridinium reduction is larger than for 2 or 3-aminopyridinium or 3-dimethylaminopyridinium ions but smaller than for N-methylpyridinium and N-methyl-3-aminopyridinium ions which are equal. This might suggest that blocking the nitrogen of the aromatic ring with a methyl group (such molecules do not have an N-H bond) could influence the π interaction with the glassy carbon surface. In contrast, the presence of an amino group seems to decrease the reduction efficiency. The lone pair of nitrogen of the amino group and π^* carbon interaction may stabilize the molecule in this case.

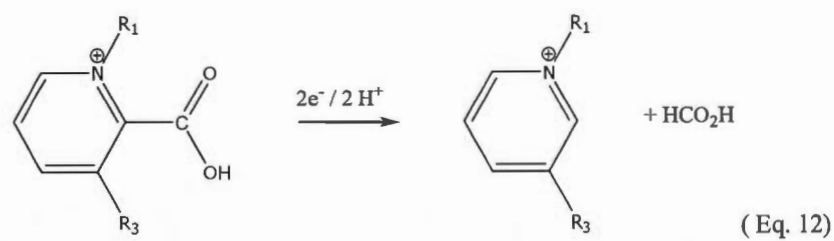
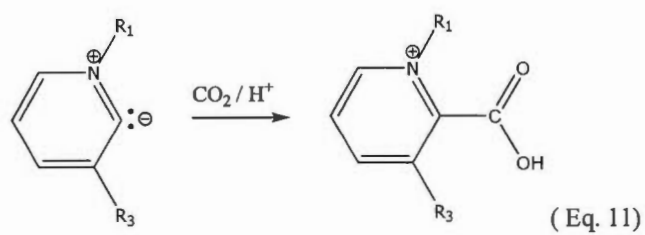
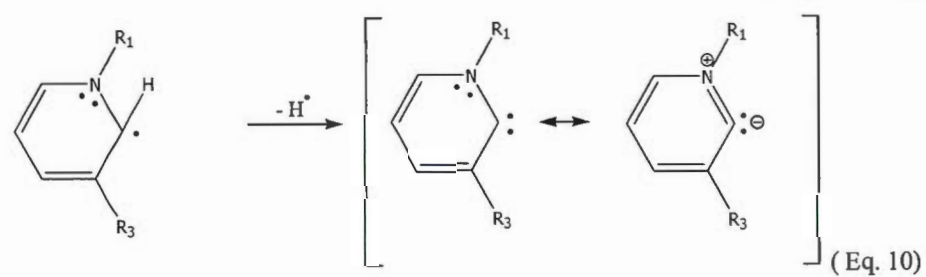
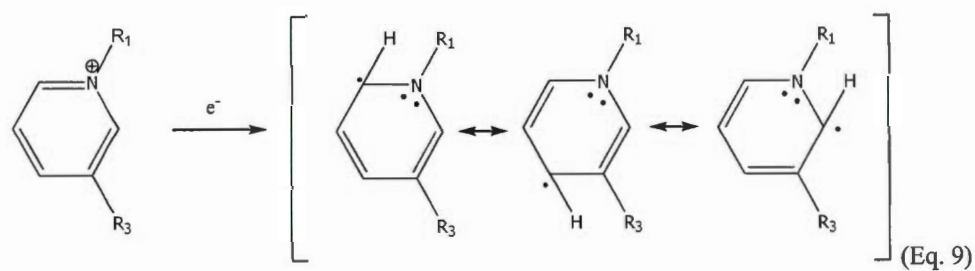
The N-methylpyridinium ions show a typical electrodimersization behavior [17]. N-methylpyridinium ions are slightly soluble in water and tend to accumulate at the electrode surface. Their reduction into radicals could involve dimer formation at the electrode [16, 17, 19] but this was not demonstrated in our case. Possibly, the dimerization reaction could occur (Eqs. 2 and 4) with the amino group in ortho or meta position oriented towards the exterior of the dimer but steric hindrance is not favorable to the formation of this type of products. Consistently no dimer oxidation peaks were observed for these molecules in our conditions.

Electroactivity of pyridinium derivative cations at glassy carbon electrode for CO₂ reduction. For 8 electroactive molecules, an enhancement of current was observed in the presence of CO₂. Figure 15 presents the values for all the molecules. The cathodic current with pyridinium, 3-hydroxypyridinium, N-methylpyridinium, 2 and 3-aminopyridinium ions is around -0.56 mA cm^{-2} whereas it reaches -0.76 mA cm^{-2} for N-methyl-3-aminopyridinium and for 3-dimethylaminopyridinium ions. The difference of the cathodic peak current density with and without CO₂ was found to be smaller when the pyridine's nitrogen has a methyl group and than when the pyridine cycle is substituted by an amine group. The larger enhancement of current was found for N-methyl-3-aminopyridinium cations. This suggests that in the presence of CO₂, the influence of the amino group predominates on the one of the methyl group plus a synergy effect. In our conditions, the amino group is not protonated. The amino group in the 3-position of the pyridinium ring is not noticeably influenced by the double bond between the cyclic nitrogen and its adjacent carbon atom. These compounds react partially like a primary amine [35]. So the interaction between NH₂ and CO₂ could be close to the one observed for amide formation, thus explaining the good affinity of the type of molecules for CO₂. In the case of tertiary amine, the good results could be explained by a better adsorption capacity.

In the presence of CO₂, a second reduction peak was observed for a solution containing 3-aminopyridinium cations. The first additional one is related to the reduction of a CO₂-pyridine or 3-aminopyridine complex. Additional peaks were observed for 3-aminopyridinium and pyridinium ions at high scan rate or concentration. The origin of all these peaks is unclear.

Bocarsly and co-workers [6] established that the nature of the surface reaction is important. On Pt [5] and p-GaP [7], the initial reduction of pyridinium is a solution process but the surface is the key factor of the pyridinium ions activity for CO₂ reduction. Hydrogenated Pd [4], Pt [5] and p-GaP [7] have a good affinity with H_{ads} on their surface. This allows the destabilization of the N-H bond of the reduced pyridyl that facilitates CO₂ binding to the nitrogen site [5] at lower potential than glassy carbon. Since N-methylpyridinium cation is active for CO₂ reduction, the mechanism proposed by Bocarsly *et al.* [5] for pyridinium ion on Pt is not transposable on glassy carbon. The mechanism for

imidazolium as "aromatic amine catalyst" [20, 21] seems to be more like that of pyridinium cation on glassy carbon. This could be supported by the fact the reduction of the protons occurred at more negative potential than pyridinium cation at glassy carbon electrode. In this case, the key of the mechanism is not the nitrogen of the aromatic ring but the carbon in C₂ position [20, 21]. The mechanism is presented in Eqs 7-10 with R₁ (H or CH₃) and R₃ (H or NH₂) in the case where no dimerization occurs. First, the pyridinium cation is reduced to form the corresponding radical (Eq. 9). Then, the loss of H[•] allows the formation of carbene specie (Eq. 10). The 2-carbene tautomer of pyridine was postulated 75 years ago and experimentally proved in 1996 [36]. In presence of CO₂, the carbene reacts to form a carboxylic acid on the pyridine cycle. The last step could be the formation of formic acid (Eq. 11). Analysis of reaction products by gas chromatography coupled with mass spectroscopy or ¹H and ¹³CO₂ NMR should help to validate the different steps. The effect of pyridinium on CO₂ reduction is more visible at slow scan rate. The low value of the rate constant for the electron transfer step involving pyridinium-catalyzed reduction of CO₂ could explain this behavior. At slow scan rate, pyridinium carbene and CO₂ have time to interact whereas at high scan rate the rate is too fast to allow an electron transfer (Eq. 12). The mechanism can explain the behavior of all the molecules tested in this work. Moreover the synergy effect observed in the case of the N-methyl-3-aminopyridinium cations could be attributed to the better stability of the corresponding carbene.



Conclusion

The pyridinium ions reduction in aqueous solution occurs at -1.5 V on a glassy carbon electrode. The presence of a methyl group on the nitrogen of the cycle and amino group or hydroxyl group in the 3 position do not significantly affect the reduction potential value of pyridinium ion. However, the cathodic current density changes from -0.26 to -0.45 mA cm⁻² for different molecules with the same concentration of active species. In a pH 5 KCl solution containing either pyridinium, 3-hydroxypyridinium, 2-aminopyridinium, 3-aminopyridinium, 3-dimethylaminopyridinium, N-methylpyridinium or N-methyl-3-aminopyridinium ions, the presence of CO₂ involves an enhancement of reduction current which is consistent with a catalytic effect. The effect is more evident when the amino group is in the 3 position which it is accompanied by an increase of hydrogen evolution. A decrease of the solution pH involves a loss of catalytic effect. This loss is attributed to the competition between protons and pyridinium ions reduction. The effect of scan rate on the efficiency of the catalytic activity of pyridinium ion shows that an increase of the scan rate leads to a decrease of the catalytic effect from 1 to 50 mV s⁻¹, and above 100 mV s⁻¹ the effect is negligible. This effect could be attributed to low value of the rate constant for electron transfer step involving pyridinium catalyzed reduction of CO₂. The effect of pyridine concentration on the efficiency of the catalytic activity of pyridinium ion shows that an increase of the molecules concentration leads to more important effect for CO₂ reduction. However, at high concentrations it was difficult to obtain an electrochemical signal indicating saturation on the surface and π interaction between pyridine and glassy carbon electrode.

This study showed that the mechanism for pyridinium ions reduction on glassy carbon is different than the one on Pt electrode. The study of influence of the methylation of pyridine's nitrogen allowed to propose a mechanism similar to that imidazolium on pyrite electrode involving in our case pyridinium carbene species. The analysis of reaction products for these different molecules is currently investigated in our laboratory and the results will be reported elsewhere in due time.

Acknowledgements

Financial support from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (Strategic and Discovery Grant) is acknowledged for this project. Professor Sylvain Canesi (UQAM) is thanked for the synthesis of N-methylpyridinium and N-methyl-3-aminopyridinium ions.

References

- [1] G.A. Olah, G.K.S. Prakash, A. Goepfert, Anthropogenic chemical carbon cycle for a sustainable future, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 12881-98.
- [2] E.E. Benson, C.P. Kubiak, A.J. Sathrum, J.M. Smieja, Electrocatalytic and homogeneous approaches to conversion of CO₂ to liquid fuels, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 89-99.
- [3] C. Finn, S. Schnittger, L.J. Yellowlees, J.B. Love, Molecular approaches to the electrochemical reduction of carbon dioxide, *Chem. Commun.* 48 (2012) 1392-9.
- [4] G. Seshadri, C. Lin, A.B. Bocarsly, A new homogeneous electrocatalyst for the reduction of carbon dioxide to methanol at low overpotential, *J. Electroanal. Chem.* 372 (1994) 145-50.
- [5] E. Barton Cole, P.S. Lakkaraju, D.M. Rampulla, A.J. Morris, E. Abelev, A.B. Bocarsly, Using a One-Electron Shuttle for the Multielectron Reduction of CO₂ to Methanol: Kinetic, Mechanistic, and Structural Insights, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 11539-51.
- [6] A.J. Morris, R.T. McGibbon, A.B. Bocarsly, Electrocatalytic carbon dioxide activation: The rate-determining step of pyridinium-catalyzed CO₂ reduction, *ChemSusChem* 4 (2011) 191-6.
- [7] E.E. Barton, D.M. Rampulla, A.B. Bocarsly, Selective solar-driven reduction of CO₂ to methanol using a catalyzed p-GaP based photoelectrochemical cell, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 6342-4.
- [8] N.R. de Tacconi, W. Chanmanee, B.H. Dennis, F.M. MacDonnell, D.J. Boston, K. Rajeshwar, Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide Using Pt/C-TiO₂ Nanocomposite Cathode, *Electrochem. Solid State Lett.* 15 (2012) B5-B8.
- [9] T. Atoguchi, A. Aramata, A. Kazusaka, M. Enyo, Electrocatalytic activity of CoII TPP-pyridine complex modified carbon electrode for CO₂ reduction, *J. Electroanal. Chem.* 318 (1991) 309-20.
- [10] R.D.L. Smith, P.G. Pickup, Nitrogen-rich polymers for the electrocatalytic reduction of CO₂, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 1749-51.
- [11] H. Tanaka, A. Aramata, Aminopyridyl cation radical method for bridging between metal complex and glassy carbon: Cobalt(II) tetraphenylporphyrin bonded on glassy carbon for enhancement of CO₂ electroreduction, *J. Electroanal. Chem.* 437 (1997) 29-35.

- [12] Z. Chen, C. Chen, D.R. Weinberg, P. Kang, J.J. Concepcion, D.P. Harrison, M.S. Brookhart, T.J. Meyer, Electrocatalytic reduction of CO₂ to CO by polypyridyl ruthenium complexes, *Chem. Commun.* 47 (2011) 12607-9.
- [13] T. Hanai, K. Koizumi, T. Kinoshita, R. Arora, F. Ahmed, Prediction of pK_a values of phenolic and nitrogen-containing compounds by computational chemical analysis compared to those measured by liquid chromatography, *J. Chromatogr. A* 762 (1997) 55-61.
- [14] H. Baumgartel, K.J. Retzlav, Heteroaromatic Compounds in Encyclopedia of electrochemistry of the elements, New York, Marcel Dekker, 1984.
- [15] K. Yasukouchi, I. Taniguchi, H. Yamaguchi, M. Shiraishi, Cathodic reduction of pyridinium ion in acetonitrile, *J. Electroanal. Chem.* 105 (1979) 403-8.
- [16] M. Angulo, M. Ruiz Montoya, R. Marín Galvín, J.M. Rodríguez Mellado, Electroreduction of some Pyridine Carboxamides on Carbon Electrodes in Aqueous Solutions, *Electroanalysis* 9 (1997) 345-9.
- [17] F. Teplý, M. Čížková, P. Slavíček, V. Kolivoška, J. Tarábek, M. Hromadová, L. Pospíšil, Electron transfer triggers fast dimer/monomer switching of pyridinium and quinolinium cations, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 3779-86.
- [18] M.S. Spritzer, J.M. Costa, P.J. Elving, Polarographic reduction of pyridinium ion in pyridine application to the determination of bronsted and lewis acids, *Anal. Chem.* 37 (1965) 211-7.
- [19] R. Raghavan, R.T. Iwamoto, Characterization of the dimeric one-electron electrolytic reduction products of 1-alkylpyridinium ions in acetonitrile, *J. Electroanal. Chem.* 92 (1978) 101-14.
- [20] A.B. Bocarsly, T. Shaw, E. Zeitler, K. Liao, Y. Hu, Z. Detweiler, M.r. Baruch, J. Herb, J. White, Reverse Combustion: The Efficient Electrochemical Conversion of Carbon Dioxide and Water to Organic Fuels Using an Aromatic Amine Catalyst, *ECS Meeting Abstracts* MA2012-02 (2012) 1818.
- [21] A.B. Bocarsly, Q.D. Gibson, A.J. Morris, R.P. L'Esperance, Z.M. Detweiler, P.S. Lakkaraju, E.L. Zeitler, T.W. Shaw, Comparative Study of Imidazole and Pyridine Catalyzed Reduction of Carbon Dioxide at Illuminated Iron Pyrite Electrodes, *ACS Catal.* 2 (2012) 1684-92.
- [22] A.B. Bocarsly, E. Barton Cole, Conversion Of Carbon Dioxide To Organic Products, United States, January 29, 2010, US 20100187123A1.

[23] M.L. Gray, Y. Soong, K.J. Champagne, J. Baltrus, R.W. Stevens Jr, P. Toochinda, S.S.C. Chuang, CO₂ capture by amine-enriched fly ash carbon sorbents, *Sep. Purif. Technol.* 35 (2004) 31-6.

[24] S. Huang, J.C.S. Wong, A.K.C. Leung, Y.M. Chan, L. Wong, M.R. Fernandez, A.K. Miller, W. Wu, Excellent correlation between substituent constants and pyridinium N-methyl chemical shifts, *Tetrahedron Lett.* 50 (2009) 5018-20.

[25] E. Kalatzis, P. Papadopoulos, Reactions of N-heteroaromatic bases with nitrous acid. Part 7. Kinetics of the nitrosation of secondary and of the diazotisation of primary [small beta]-aminopyridines, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1981) 248-55.

[26] E. Kalatzis, C. Mastrokalos, Reactions of N-heteroaromatic bases with nitrous acid. Part III. Kinetics of diazotisation of 2-aminopyridine, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1974) 498-502.

[27] E. Kalatzis, Reactions of N-heteroaromatic bases with nitrous acid. Part II. The kinetics of the diazotisation of 4-aminopyridine, *J. Phys. Chem. B* (1967) 277-82.

[28] X.X. Zhou, C.J. Welch, J. Chattopadhyaya, Pyridyl groups for protection of the imide functions of uridine and guanosine. Exploration of their displacement reactions for site-specific modifications of uracil and guanine bases, *Acta chemica Scandinavica. Series B: Organic chemistry and biochemistry* 40 (1986) 806-16.

[29] S.F. Mason, 43. The electronic spectra of N-heteroaromatic systems. Part VI. The $\pi \rightarrow \pi$ transitions of monocyclic amino- and mercaptoazines, *J. Chem. Soc.* (1960) 219-24.

[30] R.M. Hernández, J. Márquez, O.P. Márquez, M. Choy, C. Ovalles, J.J. Garcia, B. Scharifker, Reduction of carbon dioxide on modified glassy carbon electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 4131-6.

[31] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods fundamentals and applications*, Wiley, New York 1980.

[32] J.N. Butler, *Carbon Dioxide Equilibria and Their Applications*, Lewis, Chelsea, MI, 1991.

[33] E. Kalatzis, C. Mastrokalos, Reaction of N-heteroaromatic bases with nitrous acid. Part 8. Kinetics of the diazotisation of 1-methyl- and 1-methoxy-4-aminopyridinium perchlorate in aqueous perchloric acid, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1983) 53-6.

[34] S.S. Zumdahl, *Chimie générale*, De Boeck ed., Paris 1998.

[35] E.A. Steck, G.W. Ewing, Absorption spectra of heterocyclic compounds. II. Amino-derivatives of pyridine, quinoline and isoquinoline, *J. Am. Chem. Soc.* 70 (1948) 3397-406.

[36] D. Kunz, Synthetic Routes to N-Heterocyclic Carbene Complexes: Pyridine–Carbene Tautomerizations, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 3405-8.

Figure captions

Scheme 1. Pyridine derivatives investigated in this study.

Figure 1. Cyclic voltammograms of glassy carbon electrode in 0.5 M KCl solution adjusted at pH 5 (grey) and in 0.5 M KCl solution containing 5 mM of pyridinium ions adjusted at pH 5 (black) recorded at a scan rate of 5 mV s^{-1} (a) in the absence of CO_2 and (b) presence of CO_2 . Cycle #1

Figure 2. Cyclic voltammograms of glassy carbon electrode in 0.5 M KCl solution containing 5 mM of pyridinium ions adjusted at pH 5 (grey) and at pH 6.3 (black) recorded at a scan rate of 5 mV s^{-1} in the presence of CO_2 . Cycle #1

Figure 3. Cyclic voltammograms of glassy carbon electrode in the presence of 5 mM of pyridinium cations in 0.5 M KCl solution adjusted at pH 5 recorded at different scan rates (1, 5, 10, 20, 50, 100, 200 and 500 mV s^{-1}) (a) in the absence of CO_2 and (b) in the presence of CO_2 . Cycle #1. Insets: plot of the peak current density (j_p) (background corrected) as a function of the square root of the scan rate ($v^{1/2}$) (a) in the absence of CO_2 ($j_{p_{\text{noCO}_2}}$) and (b) presence of CO_2 (j_{CO_2}).

Figure 4. Plot of the difference between the cathodic peak current density in the presence of CO_2 ($j_{p_{\text{CO}_2}}$) and absence of CO_2 ($j_{p_{\text{noCO}_2}}$) normalized by the square root of the scan rate ($v^{1/2}$), as a function of the square root of the scan rate ($v^{1/2}$). Values taken from insets of figure 3.

Figure 5. (a) Cyclic voltammograms of glassy carbon electrode in a 0.5 M KCl solution adjusted at pH 5 for different concentrations (0.6, 3.1, 6.2, 18.8, 30.4, 49.5 and 60.2 mM of pyridinium ions or 1, 5, 10, 30, 50, 80 and 100 mM in pyridine) recorded at a scan rate of 5 mV s^{-1} (a) in the absence of CO_2 and (b) in the presence of CO_2 . Cycle #1 Inset: Plot of the absolute cathodic peak current density value of the pyridinium ion as a function of pyridinium ion concentration (a) in the absence of CO_2 and (b) presence of CO_2 .

Figure 6. Plot of the difference between the cathodic peak current density of the pyridinium in the presence of CO_2 (j_{CO_2}) and in the absence of CO_2 (j_{pnoCO_2}), as a function of pyridinium ions concentration. Values taken from insets of figure 5.

Figure 7. Cyclic voltammograms of glassy carbon electrode recorded at a scan rate of 5 mV s^{-1} in the presence of 5 mM of pyridine in a 0.5 M KCl solution (a) adjusted at different pHs (5, 4, 3 and 2.5) in the absence of CO_2 and (b) adjusted at pH 2.5 and adjusted at pH 5 (inset) in the absence of CO_2 (grey) and presence of CO_2 (black). Cycle #1

Figure 8. UV spectra of the solution containing initially 5 mM of pyridinium in 0.5 M KCl adjusted at pH 5, before and during electrolysis at -1.6 V at glassy carbon electrode in the absence of CO_2 , after diluting the solution by a factor 50 and adding HCl to the solution ($\text{pH} < 2$). A spectrum was taken every 30 min. Inset: Plot of the absorbance at 255 nm as a function of time.

Figure 9. Cyclic voltammograms of glassy carbon electrode in the absence of CO_2 (grey) and in the presence of CO_2 (black) in 0.5 M KCl solution adjusted at pH 5 containing (a) 5 mM of 2-aminopyridinium ions and (b) 5 mM of 3-aminopyridinium ions, recorded at a scan rate of 5 mV s^{-1} . Cycle #1

Figure 10. Cyclic voltammograms of glassy carbon electrode in the absence of CO_2 (grey) and in the presence of CO_2 (black) in 0.5 M KCl solution adjusted at pH 5 containing 5 mM of 3-dimethylaminopyridinium ions, recorded at a scan rate of 5 mV s^{-1} . Cycle #1

Figure 11. (a) Cyclic voltammograms of glassy carbon electrode in a 0.5 M KCl solution adjusted at pH 5 for different concentrations (0.9, 4.6, 9.2, 27.2, 45.4, 73.4 and 91.3 mM of 3-aminopyridinium ions (or 1, 5, 10, 30, 50, 80 and 100 mM 3-aminopyridine) recorded at a scan rate of 5 mV s^{-1} (a) in the absence of CO_2 and (b) presence of CO_2 . Cycle #1 Inset: Plot of the cathodic peak current density as a function of 3-aminopyridinium ions concentration (a) in the absence of CO_2 and (b) presence of CO_2 .

Figure 12: Plot of the difference between the cathodic peak current density of 3-aminopyridinium in the presence of CO_2 (j_{pCO_2}) and absence of CO_2 (j_{pnoCO_2}), as a function of 3-aminopyridinium ions concentration. Values taken from insets of figure 11.

Figure 13. Cyclic voltammograms of glassy carbon electrode in the absence of CO_2 (grey) and presence of CO_2 (black) in 0.5 M KCl solution adjusted at pH 5 containing (a) 5 mM N-methylpyridinium and (b) 5 mM N-methyl-3aminopyridinium ions, recorded at a scan rate of 5 mV s^{-1} . Cycle #1

Figure 14. UV-visible spectra of the solution containing initially 5 mM N-methylpyridinium ions in 0.5 M KCl adjusted at pH 5, before and during electrolysis at -1.46 V at a glassy carbon electrode. A spectrum was taken every 1 h. for the solution diluted by factor (a) 1.4 and (b) 83 and adding HCl to the solution ($\text{pH} < 2$).

Figure 15. Difference between the cathodic peak current density in the presence of CO_2 (j_{pCO_2}) and absence of CO_2 (j_{pnoCO_2}) for all molecules tested as a function of their reduction potential.

Scheme 1

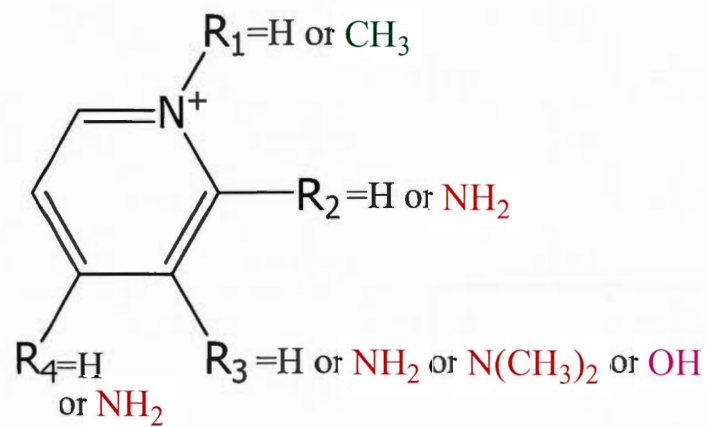


Figure 1

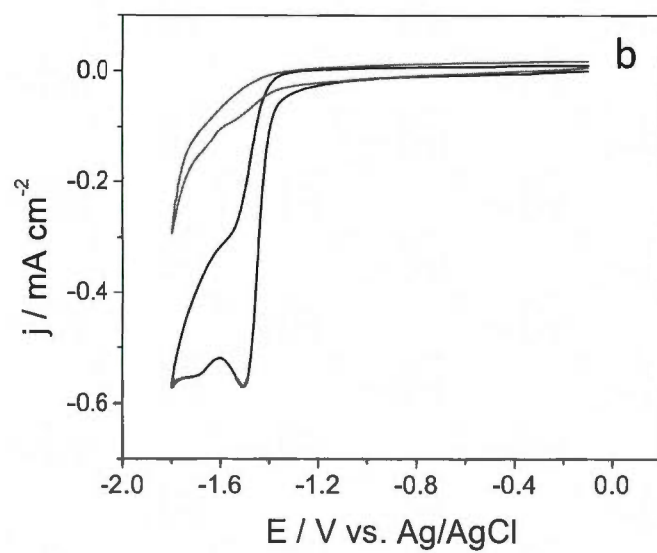
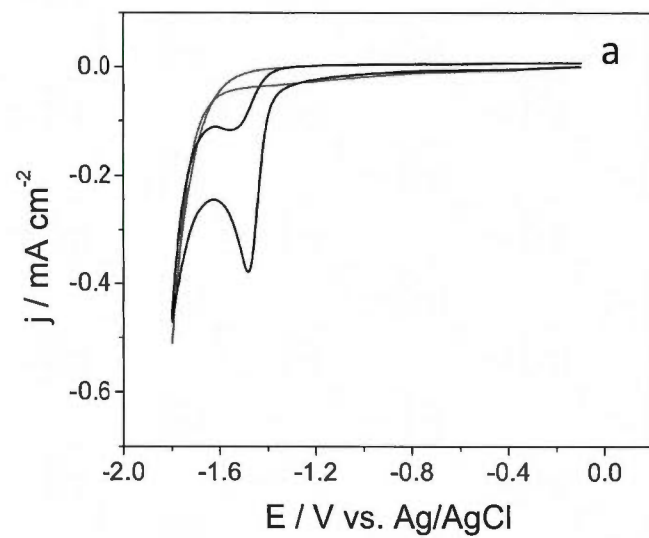


Figure 2

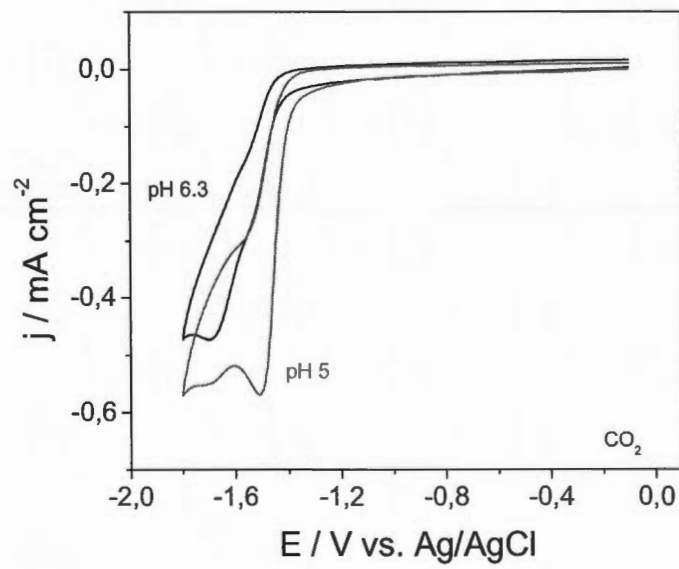


Figure 3

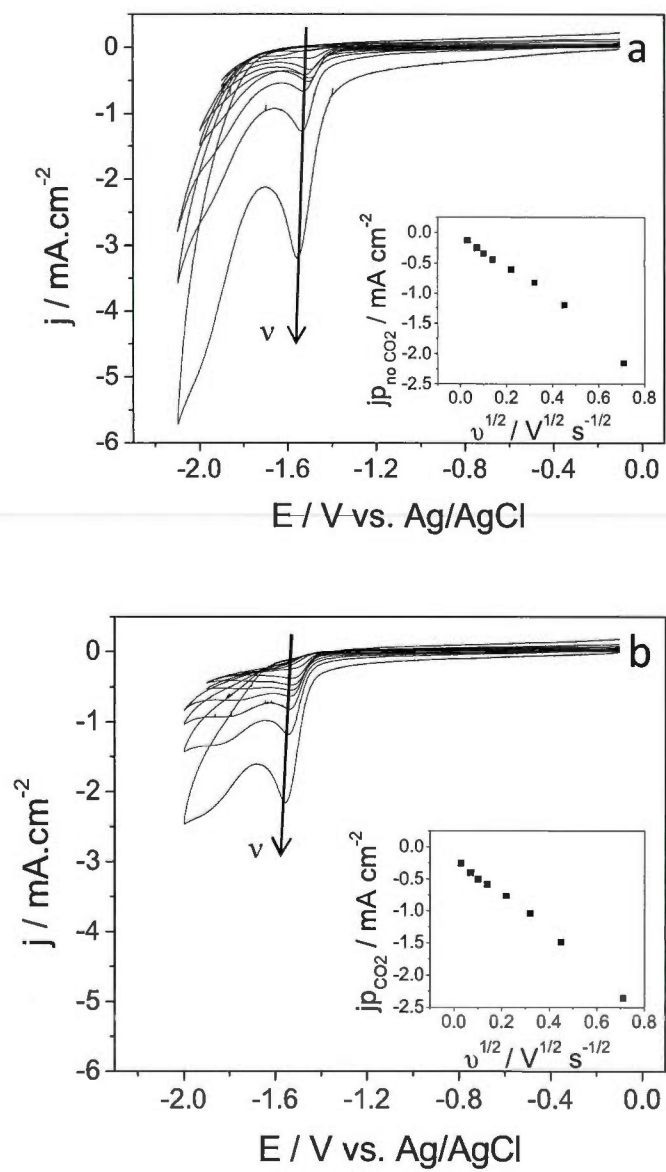


Figure 4

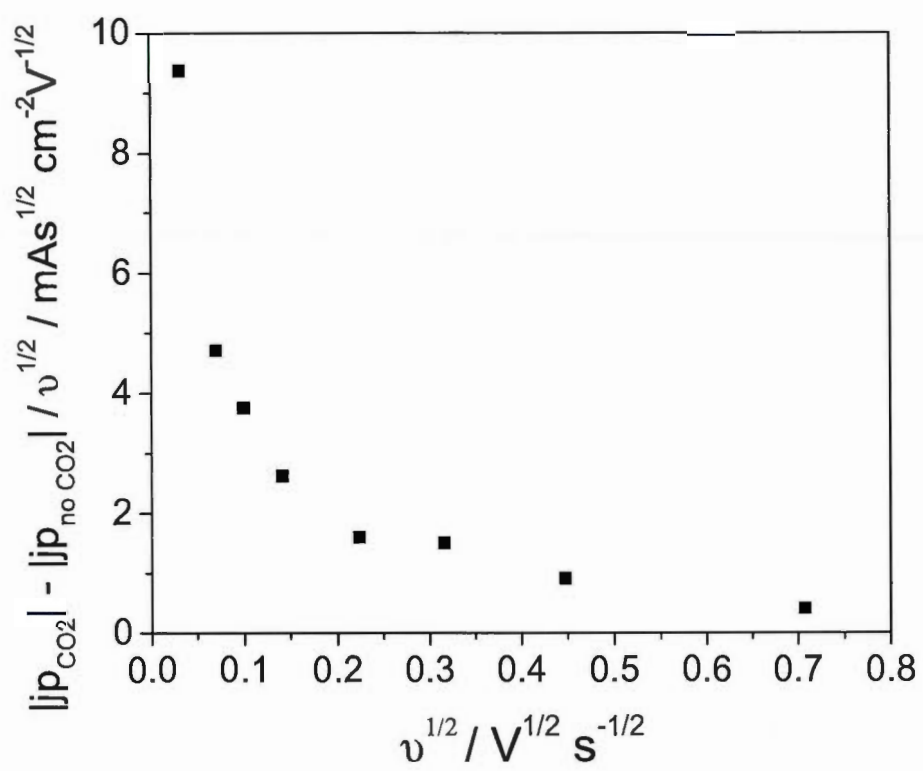


Figure 5

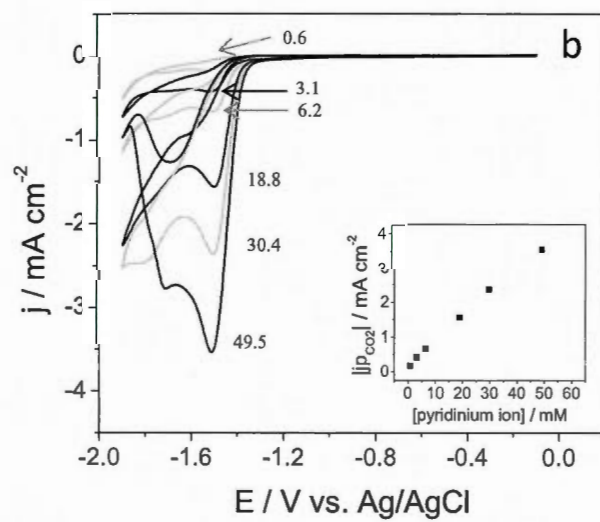
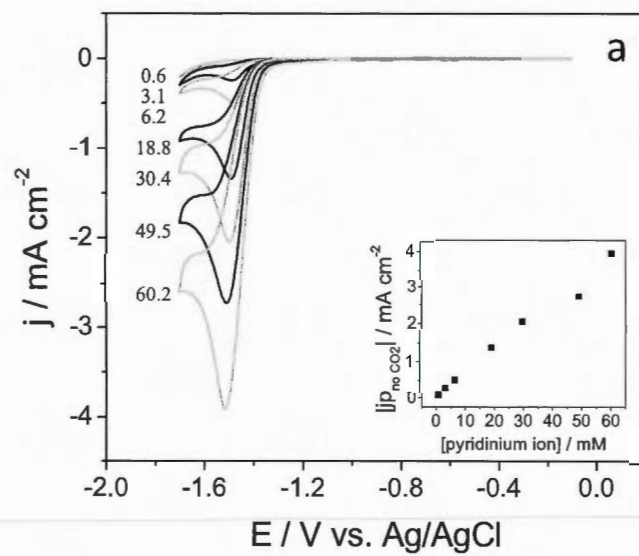


Figure 6

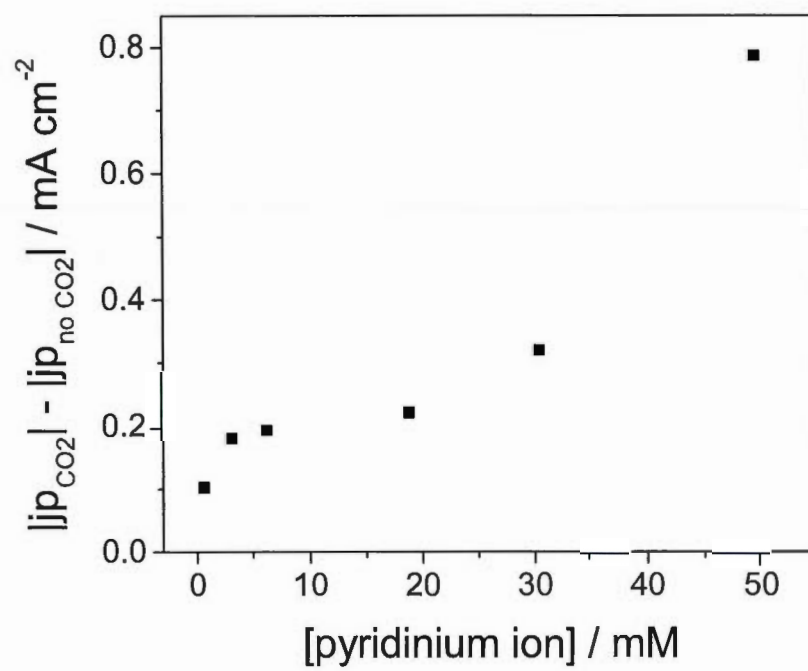


Figure 7

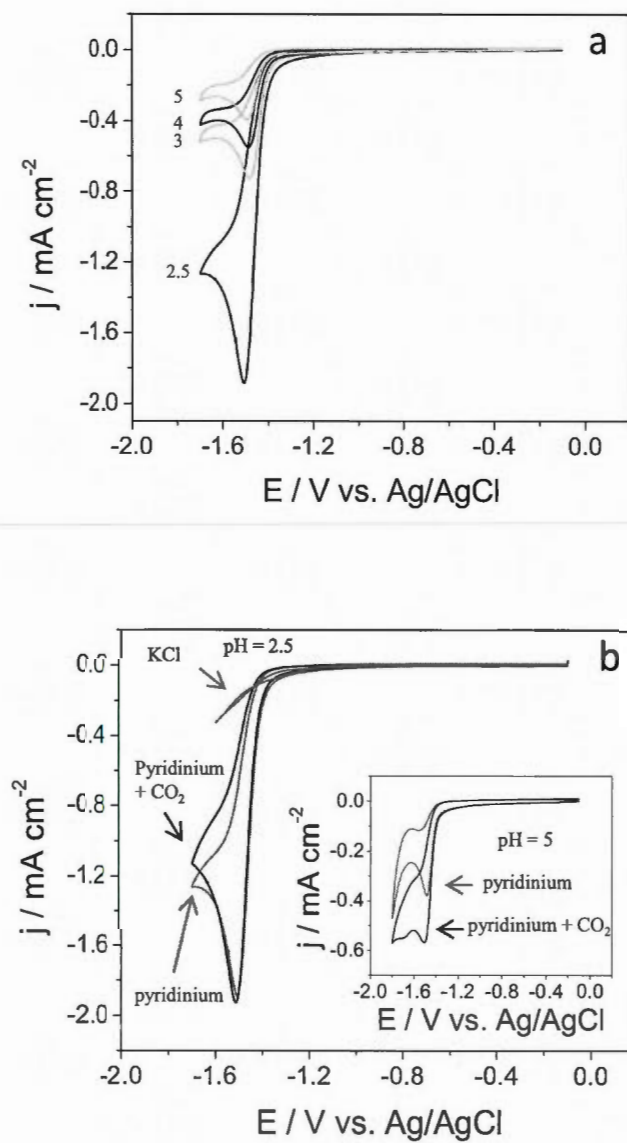


Figure 8

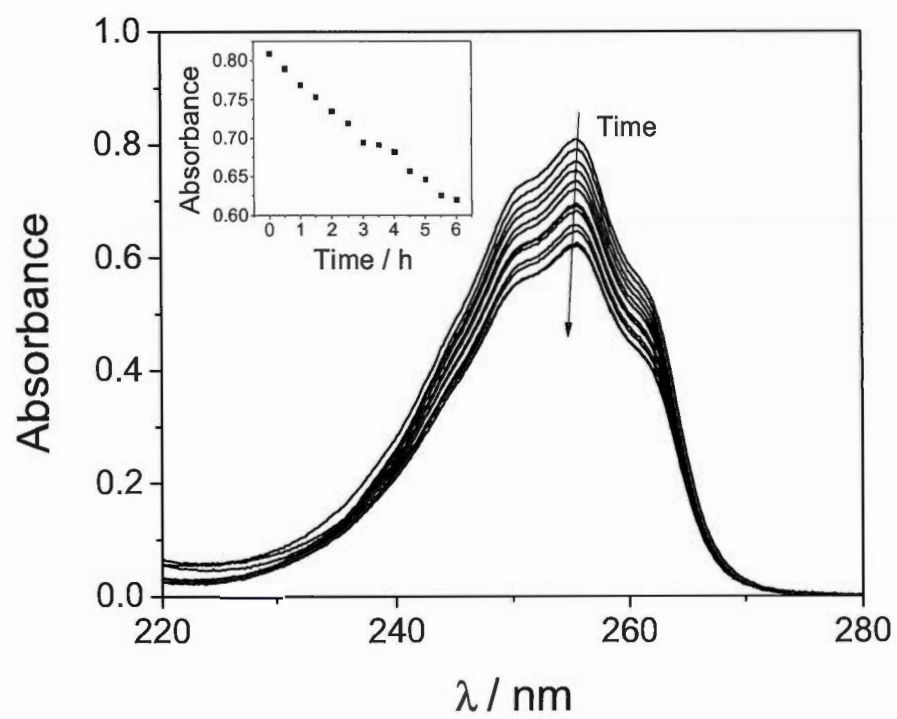


Figure 9

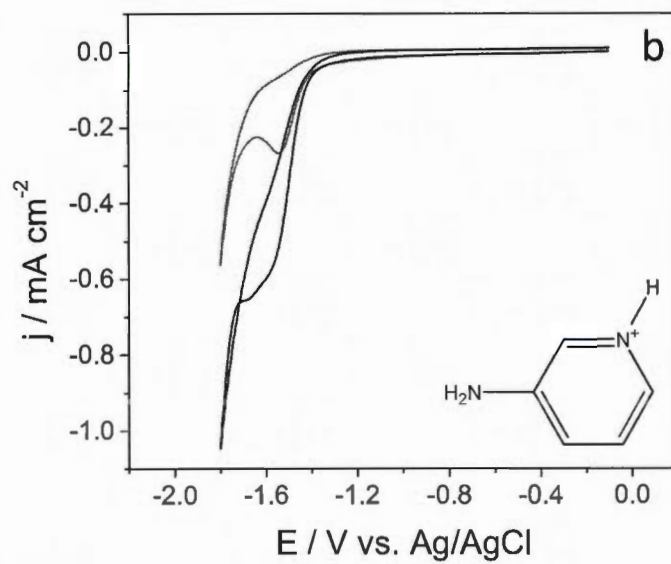
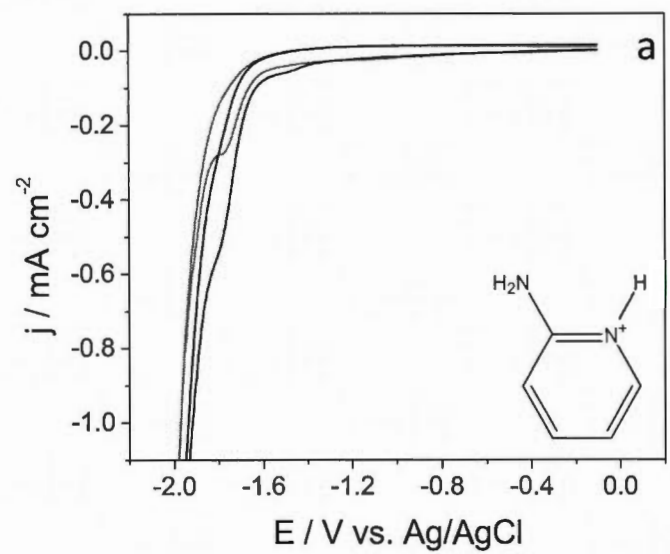


Figure 10

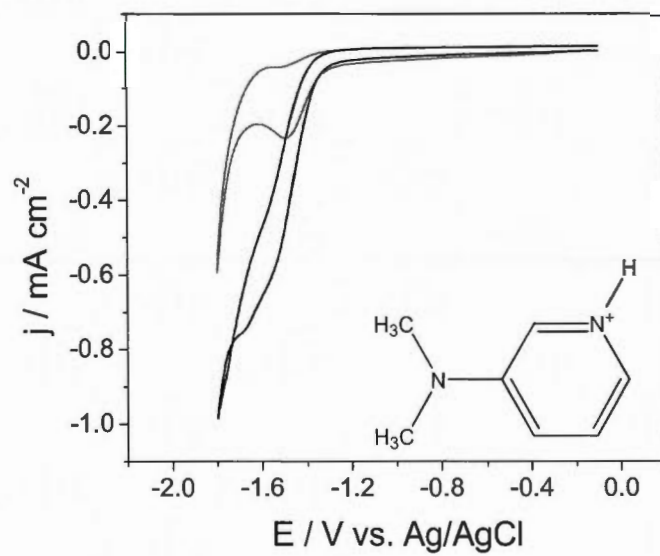


Figure 11

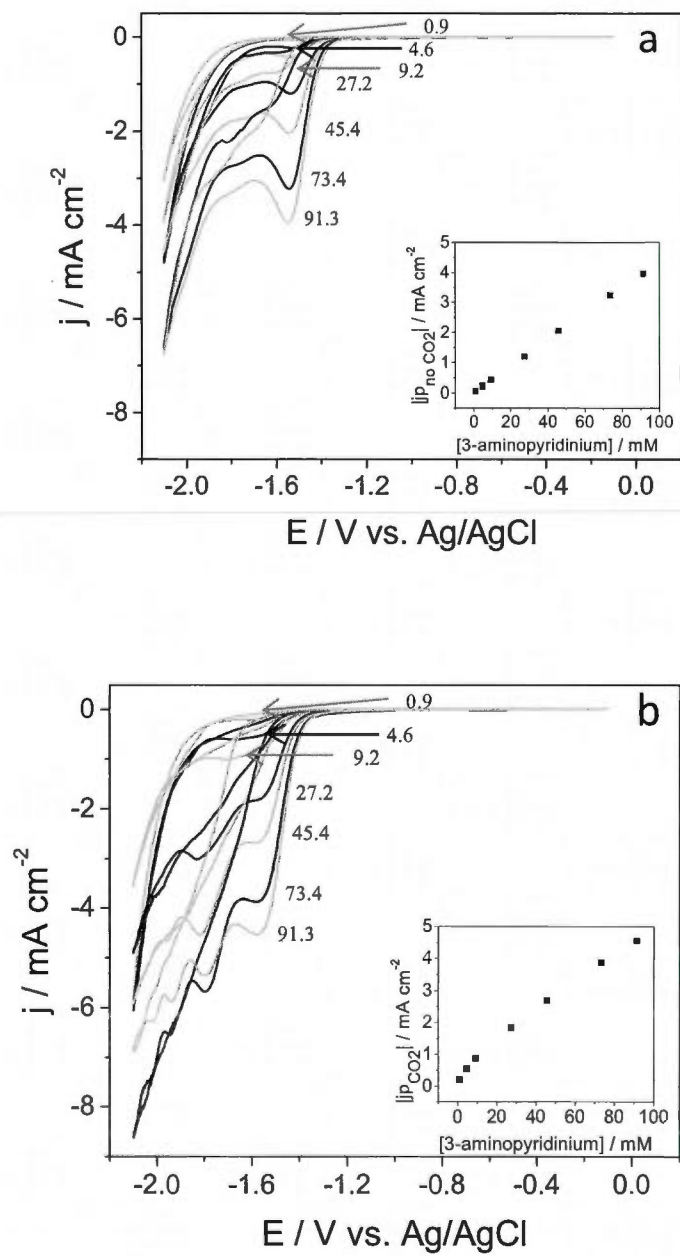


Figure 12

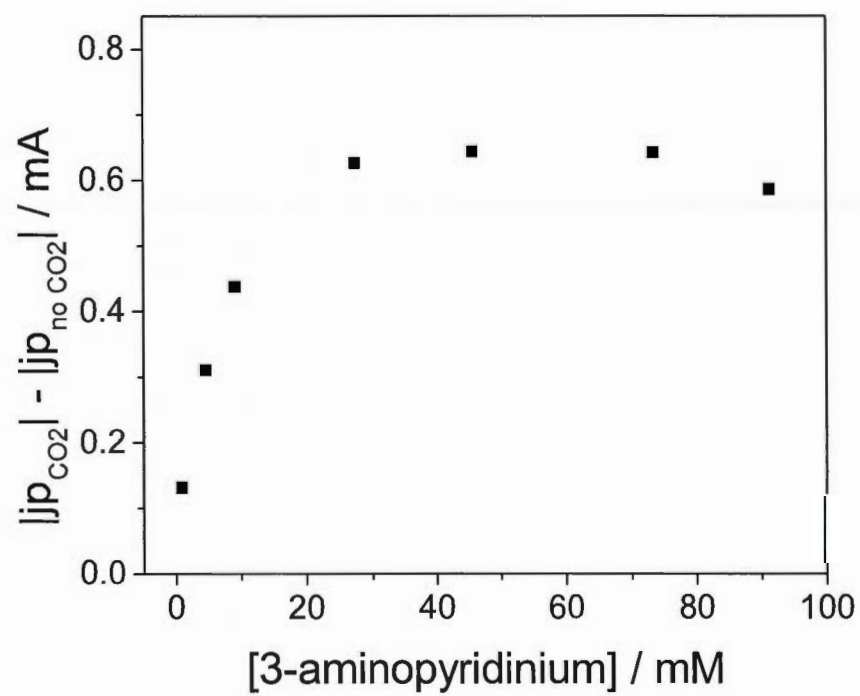


Figure 13

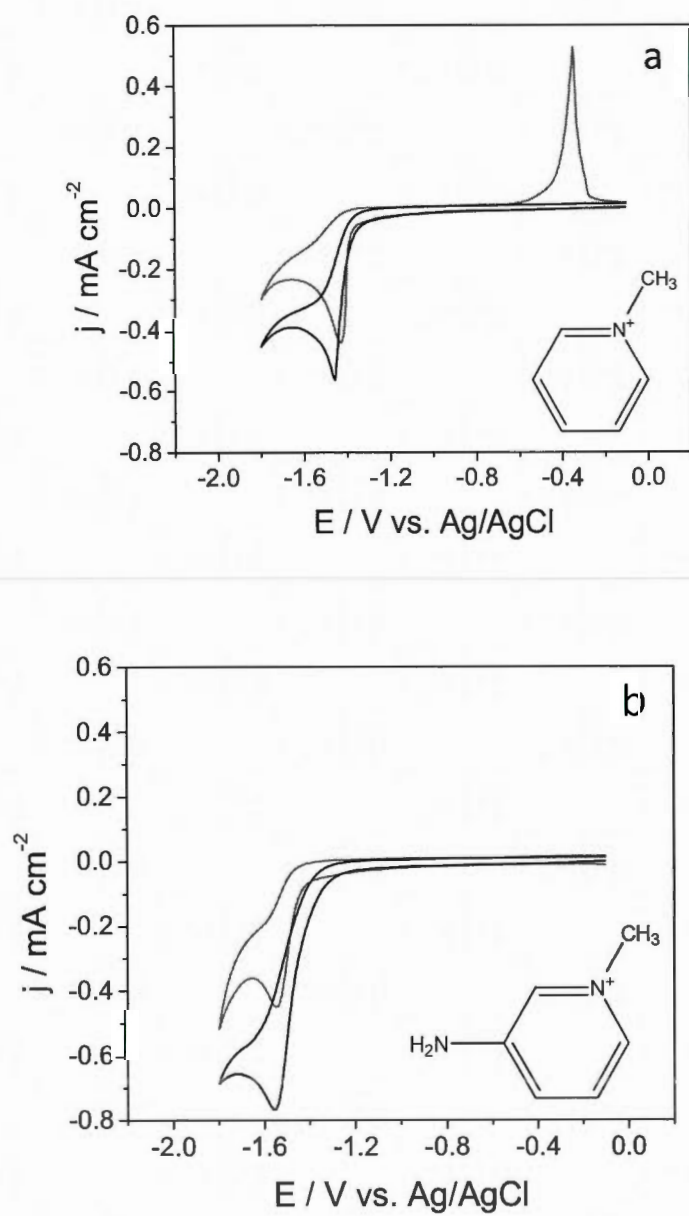


Figure 14

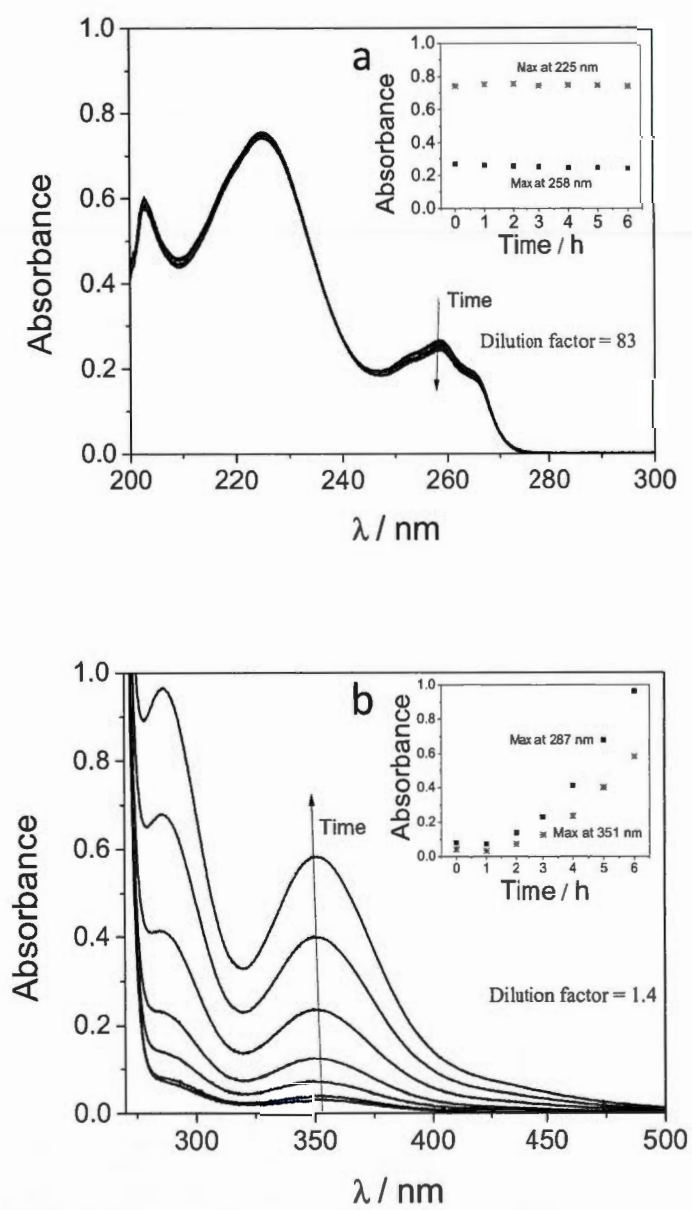
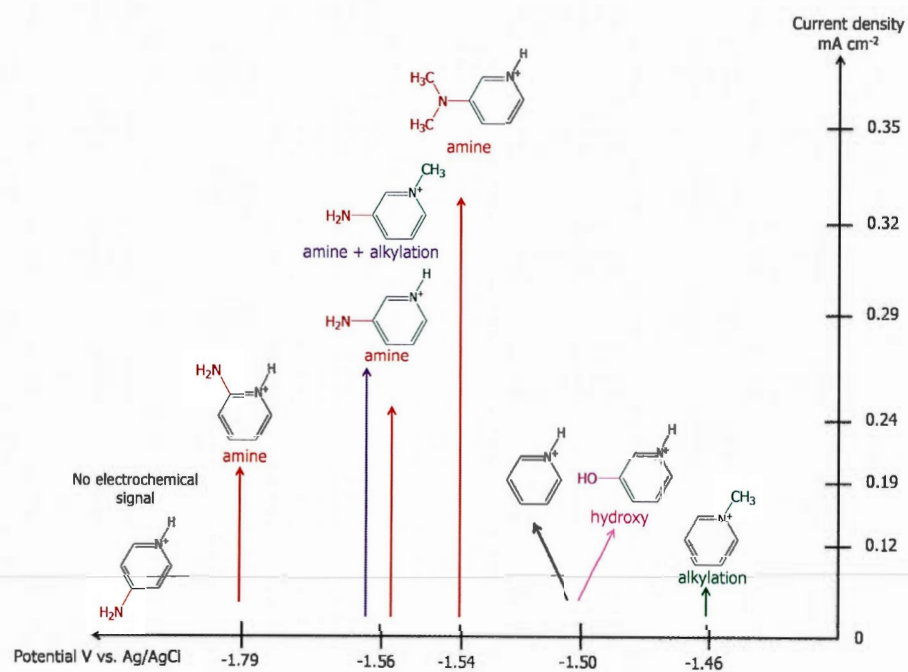


Figure 15



6.6 Étude de l'activité électrochimique d'une électrode de carbone vitreux modifiée avec de la pyridine

J. Agullo, M. Morin et D. Bélanger

Département de Chimie, Université du Québec à Montréal, Case postale 8888,
succursale centre-ville, Montréal, Québec, H3C 3P8, Canada

Introduction

La pyridine est un composé aromatique dont le noyau est considérablement appauvri par le caractère électroattracteur de l'azote. La valeur de son pK_a est de 5,25 en solution [1] et c'est l'espèce protonée, l'ion pyridinium, qui a un caractère électrophile. En présence d'un électron, l'ion pyridinium est réduit en radical pyridinium. Ce dernier peut, dans certaines conditions, former $\frac{1}{2} H_2$ et ainsi catalyser la réduction de l'hydrogène comme l'illustre la figure 1 [2, 3].

Une étude réalisée avec les ions pyridinium et N-méthylepyridinium en solution sur du carbone vitreux a montré qu'en présence de CO_2 , les valeurs de courant associées à leur réduction augmentaient [4]. Un effet positif de la pyridine sur la réduction du CO_2 a donc été observé avec une électrode de carbone vitreux. L'hypothèse de cet effet catalytique sur la réduction du CO_2 se base sur les résultats du groupe de Bocarsly sur le platine [5] d'une part et de l'ion imidazolium sur une électrode de pyrite de fer [6] ainsi que sur nos résultats obtenus en solution [4] d'autre part. Le mécanisme de la pyridine sur le platine est présenté à partir des équations 1 à 4. A pH 5, la pyridine en solution est protonée. Lors de sa réduction électrochimique, elle forme un radical pyridinium à -0,58 V vs. ECS. En présence de CO_2 , un complexe est créé entre ce radical pyridinium et le CO_2 . Le complexe n'étant pas stable, la liaison entre la pyridine et le radical $CO_2^{\bullet-}$ se brise, permettant ainsi au radical $CO_2^{\bullet-}$ de se former et à la pyridine de retrouver son aromaticité. Le transfert d'électron entre le radical pyridinium et le CO_2 permet la formation du radical $CO_2^{\bullet-}$ au potentiel de réduction de la pyridine.

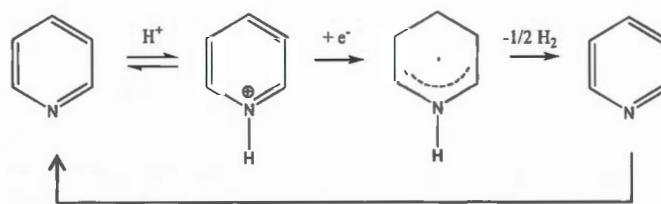
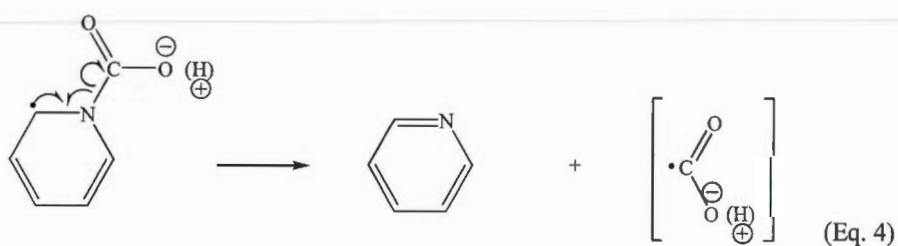
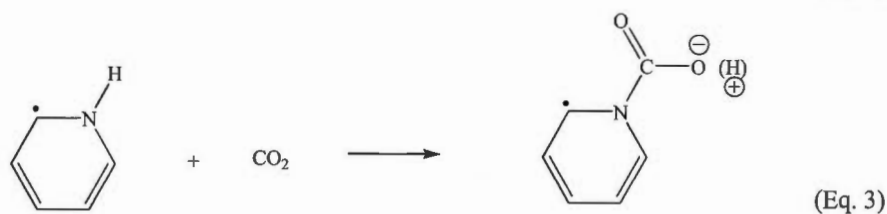
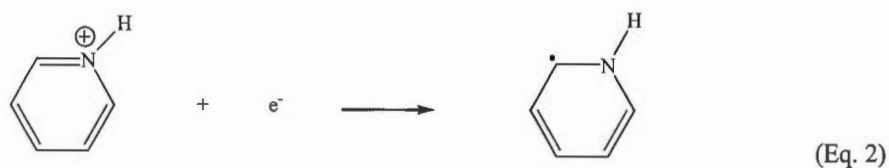
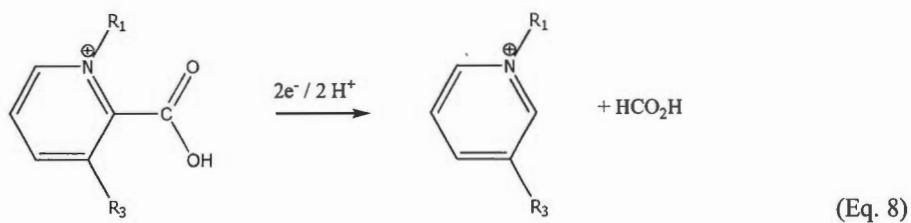
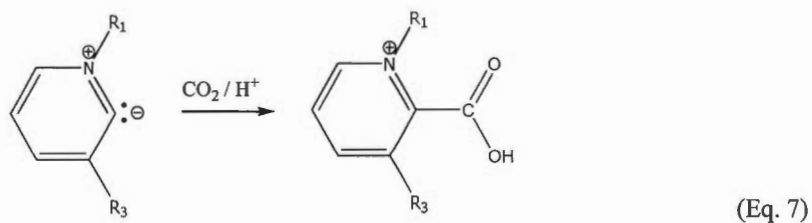
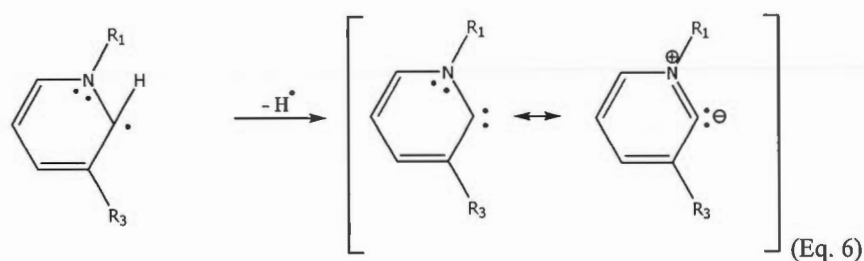
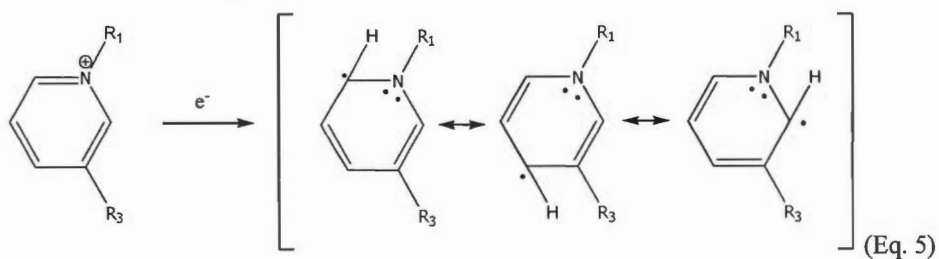


Figure 1 : Activité catalytique de la pyridine [2, 3].



Le mécanisme proposé dans le cadre de nos études sur la pyridine et ses dérivés aminés et méthylés sur le carbone vitreux fait intervenir des carbènes [4, 6]. Il est illustré avec R_1 (H ou CH_3) et R_3 (H ou NH_2) aux équations 5 à 8. A pH 5, la pyridine en solution est protonée. Lors de sa réduction électrochimique, elle forme un radical pyridinium (Eq. 5). Puis la perte d'un H^+ permet la formation de carbène (Eq. 6). En présence de CO_2 , le carbène réagit pour former un acide carboxylique sur le cycle de la pyridine (Eq. 7) et la dernière étape serait la formation d'acide formique (Eq. 8).



Dans les deux cas, le radical pyridinium intervient pour soit réagir directement avec le CO_2 , soit former un carbène qui réagira avec le CO_2 .

Une étude réalisée par Tanaka *et al.* [7] a montré lorsque la pyridine était immobilisée sur une électrode de carbone vitreux par voie oxydative à partir de la 4-aminopyridine, une très légère augmentation de courant pour la réduction des protons dans une solution

phosphate était observé. Il semblerait donc que la pyridine garde certaines de ses propriétés catalytiques lorsqu'elle est attachée à un substrat carboné.

L'idée de projet est d'immobiliser la pyridine à la surface de l'électrode de carbone vitreux afin de maximiser le transfert d'électrons entre le catalyseur et le CO_2 . Ceci permet également de s'affranchir de l'ajout de pyridine à une solution pour effectuer la réduction du CO_2 . En se basant sur les résultats de la section 6.5 [4], la section 6.2 [8] et ceux de Tanaka *et al.* [7], la pyridine a été greffée sur du carbone vitreux et son comportement en présence et absence de CO_2 en solution aqueuse a été étudié.

La pyridine a été immobilisée par deux méthodes à partir de la 3-aminopyridine. La première méthode est la voie oxydative [9]. Cette méthode a déjà été réalisée sur une électrode de platine dans les mêmes conditions [10]. Le mécanisme a lieu par l'intermédiaire de l'oxydation du groupement amine par un électron et la formation d'un radical cation qui va libérer un proton et générer un radical. Ce radical réagit avec la surface et crée une liaison covalente entre l'azote de l'amine de départ et le substrat (figure 2). Un pH de 8 a été utilisé afin de travailler en milieu basique pour éviter toute protonation et ainsi favoriser l'oxydation en minimisant le déficit d'électrons sur la molécule [11].

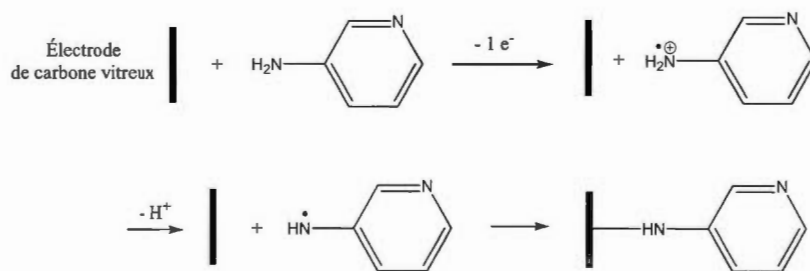


Figure 2 : Réaction de greffage de la pyridine par voie oxydative [9, 11].

La seconde méthode est la réduction de l'ion 3-aminopyridinium généré *in situ* [12]. La modification et la caractérisation des électrodes modifiées ont déjà fait l'objet de publications [8, 12, 13] et ne seront donc pas présentées dans cette section.

C'est la pyridine comportant le groupement amine en position méta qui a été utilisée dans cette étude. En effet, les essais réalisés à partir de la 2-aminopyridine et de la 4-aminopyridine pour le greffage par réduction des sels des diazonium se sont révélés négatifs. Ces résultats peuvent s'expliquer par une cinétique de formation et de décomposition du cation diazopyridinium correspondant en hydroxyle très rapide. Le cation 4-diazopyridinium s'hydrolyse en quelques minutes à 0 °C et est complètement décomposé au bout de 20 min. L'hydrolyse complète de l'ion 2-diazopyridinium a lieu en 1 min. à 20 °C [14]. Ces molécules, qui n'ont donc pas permis, dans nos conditions de greffer la pyridine avec une bonne efficacité, n'ont pas été choisies pour étudier l'effet de l'immobilisation de la pyridine.

Afin d'étudier l'influence du groupement méthyle sur l'azote de la pyridine, l'immobilisation de l'ion N-méthylepyridinium a également été réalisée par la réduction des sels de diazonium en se basant sur les résultats obtenus avec la pyridine. La diazotation de l'ion N-méthyle-3-aminopyridinium en présence de nitrite de sodium en milieu acide permet la formation de l'ion 3-diazopyridinium. Lorsque ce dernier est réduit en radical N-méthyle-3-diazopyridinium, il forme une liaison covalente avec le carbone comme le montre la figure 3.

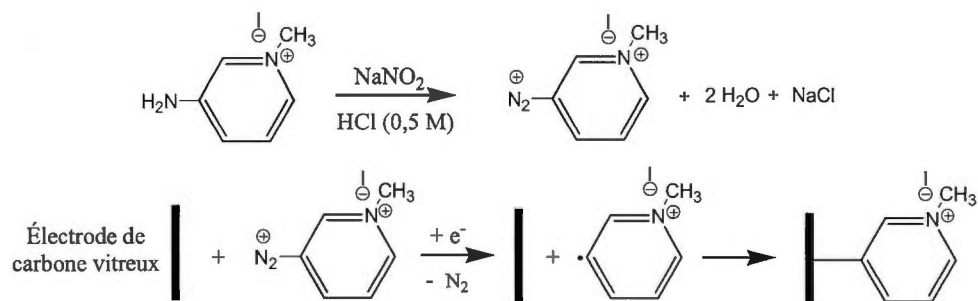


Figure 3 : Réaction de greffage de l'ion N-méthylepyridinium par réduction des sels de diazonium [12].

Une fois la pyridine immobilisée à la surface de l'électrode, des tests ont été réalisés dans différents électrolytes en présence et en absence de CO_2 .

La première partie sera consacrée aux résultats relatifs à l'immobilisation de la pyridine par voie oxydative et celle de l'ion N-méthylepyridinium par réduction des sels de diazonium. Puis, l'influence de la méthode d'immobilisation de la pyridine et de la présence de l'ion N-méthylepyridinium sera discutée. Enfin, les électrodes de carbone vitreux modifiées avec de la pyridine seront testées dans différents électrolytes à différents pHs en présence et en absence de CO_2 .

Partie expérimentale

Réactifs. La 3-aminopyridine ($(C_5H_4N)NH_2$) provenant de chez Alfa Aesar a été purifiée par chromatographie sur colonne (silice/acétate d'éthyle). L'ion N-méthyle-3-aminopyridinium ($(C_5H_4N^+CH_3)NH_2$, I⁻) avec l'anion iodure a été synthétisé dans de l'éther diéthylique ($C_4H_{10}O$) avec de l'iodure de méthyle (CH_3I) à partir de la 3-aminopyridine purifiée [15]. La pyridine (C_5H_5N), le phosphate de potassium monobasique (KH_2PO_4), le ferricyanure de potassium ($K_3Fe(CN)_6$), le ferrocyanure de potassium ($K_4Fe(CN)_6$), le chlorure d'hexaamineruthénium ($Ru(NH_3)_6Cl_3$), le dihydrogénophosphate de sodium monohydraté (NaH_2PO_4 , H_2O), l'hydrogénophosphate de sodium pentahydraté (Na_2HPO_4 , $7(H_2O)$), l'acide acétique (CH_3COOH), le carbonate de sodium trihydraté (Na_2CO_3 , $3(H_2O)$), l'hydroxyde de potassium (KOH), l'acide chlorhydrique (HCl) et le chlorure potassium (KCl) proviennent de chez Aldrich ou Alfa Aesar, (99%+).

Préparation et modification des électrodes de carbone vitreux. L'électrode de travail est un disque de carbone vitreux provenant de chez Bioanalytical Systems Inc. ($d = 3$ mm). Tous les potentiels sont reportés par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl (NaCl, 3 M) et une grille de platine a été utilisée comme contre-électrode pour toutes les mesures. La surface de l'électrode de carbone vitreux a été polie avec de la poudre d'alumine $1\ \mu m$ (Buehler Tech-Met Canada) puis rincée avec de l'eau Nanopure et plongée dans un bain à ultrasons pendant 5 min. afin d'enlever les impuretés. Pour les analyses XPS, une plaque de carbone vitreux (SPI Supplies/Structure Probe, Inc.) a été utilisée. Le contact entre l'électrode et la pince crocodile du potentiostat a été recouvert d'un film de téflon pour éviter tout contact avec la solution.

Pour la modification par voie oxydative, les électrodes de carbone vitreux ont été fonctionnalisées dans une solution aqueuse de KH_2PO_4 0,1 M contenant 5 mM de 3-aminopyridine dans un volume de 20 mL et ajusté à pH 8 avec 1,8 mL de KOH 1 M. Le greffage a été réalisé par 3 cycles de voltampérométrie cyclique entre 0,3 et 1,5 V à une vitesse de balayage de $50\ mV\ s^{-1}$. Pour la modification par la méthode de réduction des sels de diazonium, la procédure a été la suivante. Les sels de 3-diazopyridinium et de N-méthyle-3-aminopyridinium ont été générés par ajout de 100 μL d'une solution aqueuse de

NaNO_2 à 1 M pour avoir une concentration finale de 5 mM en NaNO_2 dans 20 mL d'une solution de HCl 0,5 M contenant, respectivement, 5 mM de 3-aminopyridine et 5 mM d'ions N-méthyle-3-aminopyridinium sous agitation magnétique. Une solution de NaNO_2 dans de l'eau est utilisée et non pas une solution de NaNO_2 dans du HCl directement car les nitrites ne sont pas stables en milieu acide. Cela permet de s'affranchir de leur décomposition et d'éviter de refaire une nouvelle solution avant chaque expérience. Après une minute de réaction, l'électrode de carbone vitreux est immergée dans la solution contenant le cation diazonium. Pour l'immobilisation de la pyridine, une déposition à potentiel constant de +0,6 V de 10 s suivi de 3 cycles de voltampérométrie cyclique entre +0,6 et -0,8 V à une vitesse de balayage de 50 mV s^{-1} sont réalisés. Dans le cas de l'ion N-méthylepyridinium, la déposition est effectuée à 0 V pendant 10 s suivi de 10 cycles de voltampérométrie cyclique entre 0 et -1,2 V à une vitesse de balayage de 50 mV s^{-1} . L'agitation est arrêtée quelques secondes avant l'expérience électrochimique.

Après chaque type de modification, l'électrode a été abondamment rincée avec de l'eau Nanopure et placée dans un bain à ultrasons pendant 5 min. afin d'enlever toutes les molécules adsorbées. Ensuite les électrodes ont été caractérisées à une vitesse de balayage de 20 mV s^{-1} dans une solution contenant un couple redox dans 40 mL (soit 5 mM ferricyanure de potassium/5 mM ferrocyanure de potassium, ajusté à pH 5 avec du HCl dilué, soit 1 mM de chlorure d'hexaamineruthénium). L'influence de la modification de surface et de la présence de pyridine lors de la réduction du CO_2 a été examinée par voltampérométrie cyclique à une vitesse de balayage de 5 mV s^{-1} dans une solution de KCl 0,5 M à différents pHs (ajustés avec du HCl et du KOH dont les concentrations varient entre 10^{-3} et 5 M) et dans des solutions de tampon phosphate (pH = 5) et de tampon acétate (pH = 4,6). Toutes les solutions ont été préparées en utilisant de l'eau Nanopure ($\rho > 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) et ont été purgées avec de l'azote (grade 4,8) pendant 30 min. avant chaque expérience et pendant 40 min. dans le cas des expériences en présence de dioxyde de carbone (99,998 % +).

Instrumentation et procédures. Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une cellule à trois électrodes dans un seul compartiment avec un potentiostat/galvanostat SI1480 (Solartron Instruments). Les volumes de solution utilisés ont été de 40 mL sauf

mention contraire. Un pHmètre de chez VWR modèle sympHony (SB70P) a permis de mesurer le pH de chaque solution avant chaque expérience.

Les mesures de spectroscopie des photoélectrons-X (XPS) ont été effectuées avec un spectrophotomètre XPS PHI 5600-ci (Physical Electronics, Eden Prairie, MN, USA). Une anode en Al K_{α} (1486,6 eV) à 300W a été utilisée pour l'obtention des spectres de survol (résolution 0,8 eV) et une anode en Mg K_{α} (1253,6 eV) à 300 W pour les spectres en haute résolution (résolution de 0,05 eV). Les analyses ont été effectuées à un angle de 45° par rapport à la surface. La surface analysée a été de 0,8 x 2 mm. L'obtention des spectres en survol entre 0 et 1400 eV a requis 10 min. et les spectres en haute résolution ont été effectués pour les niveaux C 1s, O 1s et N 1s avec respectivement 15, 15 et 30 balayages. Les énergies de liaison sont reportées par rapport à l'énergie de liaison du carbone 1s à 284,5 eV. Les concentrations atomiques (at. %) de chaque élément ont été déterminées à partir des spectres de survol en considérant l'aire relative de chaque pic, les facteurs de sensibilité relatifs et l'équation suivante :

$$\text{at. \%} = \frac{A_i/S_i}{\sum_i A_i/S_i} \quad (\text{Eq. 9})$$

où A_i est l'aire du pic de l'élément i et S_i le facteur de sensibilité pour cet élément. Les valeurs de S_i utilisées sont données dans le tableau 1 [16]. La séparation de chacune des contributions a été réalisée à l'aide du logiciel Casa XPS et la modélisation avec des courbes Gaussienne-Lorentzienne (cf. section 6.4 [10]).

Tableau 1 : Valeurs de S_i pour les différents niveaux d'énergie.

Niveaux	C 1s	N 1s	O 1s	F 1s	Si 2p	S 2p	Cl 2p	I 3d _{5/2}
Valeurs [16]	1	1,61	2,4	3,37	0,95	1,92	2,6	18,03

La concentration en pyridine à la surface de l'électrode a été estimée à partir du rapport de l'aire des pics correspondants à la contribution de la pyridine (protonée et non protonée) du spectre de l'azote N 1s sur l'aire du pic du carbone C 1s [12]. En considérant, le cas le plus simple où la densité de surface d'un atome de carbone est égal à celle d'un plan de graphite ($7,3 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$) [17], la concentration en pyridine à la surface peut être estimée à partir de l'équation suivante:

$$\Gamma = \frac{R}{C} \cdot 7,3 \times 10^{-9} \quad (\text{Eq. 10})$$

où $\frac{R}{C}$ est le rapport entre l'aire des pics correspondants à la contribution de la pyridine (protonée et non protonée) dans le spectre N 1s et celle du pic C 1s.

Résultats et discussion

Fonctionnalisation de l'électrode de carbone vitreux avec de la pyridine par voie oxydative. La figure 4a présente le voltampérogramme associé à l'immobilisation de la pyridine par voie oxydative. Au premier cycle, le pic d'oxydation vers 0,95 V est attribuable à l'oxydation du groupement amine et à la formation d'un radical cation. Ce dernier, en libérant un proton, génère un radical qui va réagir avec la surface de carbone et former une liaison covalente entre l'azote de l'amine de départ et l'électrode (cf. figure 2) [9, 11]. Comme il est généralement observé lors des réactions d'électrogreffage, le courant du pic anodique devient très petit dès le deuxième cycle et le demeure pour le troisième cycle. Cela indique que la surface de carbone vitreux est bloquée par la couche organique greffée dès le premier cycle. Comme la couche n'est pas très conductrice, le taux d'oxydation de l'amine décroît dès que la première couche est déposée. Cette dernière agit comme une barrière physique entre l'électrode et la solution.

L'électrode modifiée avec de la pyridine a été caractérisée par voltampérométrie cyclique afin d'évaluer ses propriétés bloquantes. En effet, la présence d'une couche greffée à la surface d'une électrode de carbone vitreux peut être démontrée en présence du système rédox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ et la quantité relative de molécules greffées peut être évaluée de façon indirecte [18]. La figure 4b montre que l'électrode non modifiée présente un comportement quasi-réversible attribuable à la réduction et à l'oxydation des espèces électroactives $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$. Par contre, dans le cas d'une électrode modifiée la réponse électrochimique du système rédox est affectée. Le signal a presque disparu indiquant que la surface de carbone est presque entièrement recouverte d'une couche de pyridine chimisorbée passivante pour ce système rédox.

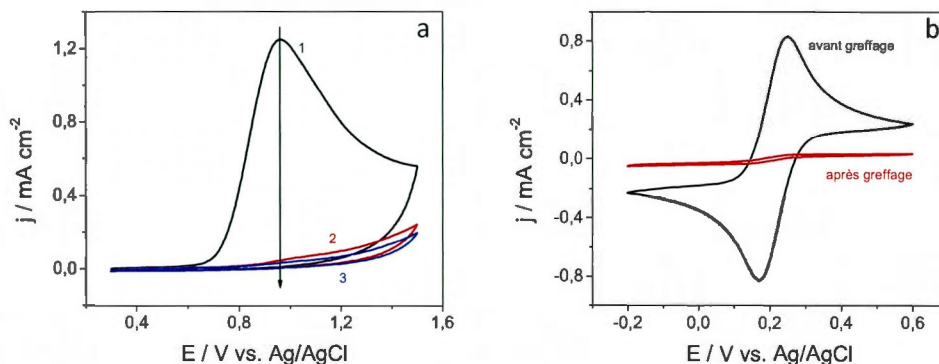


Figure 4 : Voltampérogrammes cycliques d'une électrode de carbone vitreux (a) en présence de 5 mM de 3-aminopyridine dans une solution KH_2PO_4 0,5 M ajustée à pH = 8 pour la modification. $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ (b) en présence de 5 mM ferricyanure/5 mM ferrocyanure de potassium avant et après la modification. $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$

L'électrode fonctionnalisée avec de la pyridine a ensuite été caractérisée par spectroscopie des photoélectrons X dans le but de déterminer sa composition de surface. La figure 5a présente les spectres de survol enregistrés pour une électrode non modifiée et une électrode modifiée avec de la pyridine. Dans les deux cas, les spectres sont caractérisés par la présence des pics C 1s (285 eV), O 1s (530 eV) et N 1s (400 eV). Pour l'électrode modifiée, le pic N 1s est plus important et indique la présence de molécules azotées à la surface. Les compositions des électrodes ont été déterminées en intégrant les pics correspondant au carbone, à l'azote, à l'oxygène et au chlore du spectre de survol (Eq. 9) et sont reportées dans le tableau 2. La proportion de N 1s (18,8 %) est comparable à celle obtenue dans le cas de l'immobilisation de la pyridine sur du platine [10]. Le signal du spectre de cœur de l'azote présenté à la figure 5b peut être séparé en deux contributions. La première, avec un pic à 398,5 eV, est attribuée à l'azote de la pyridine [19] avec une proportion de 51 %. La seconde, avec un pic situé à 399,7 eV, correspond à la liaison C-N avec un carbone sp^2 et l'azote de la fonction amine [9] avec une proportion de 49 %. Ces proportions indiquent qu'une liaison C-N est présente pour une molécule de pyridine protonée. Cela correspond exactement aux

résultats attendus. La faible concentration du chlore obtenue avec le spectre de survol autour de 200 eV suggère la présence d'autres contre-ions pour la pyridine protonée. Un calcul à partir l'équation 10 permet d'estimer la concentration en surface à $9,7 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$. Il est important de rappeler qu'une telle estimation, à partir des mesures XPS, est semi-quantitative et qu'elle a tendance à sous-estimer la quantité de molécule à la surface [20]. Cependant, cette valeur suggère que plus qu'une monocouche est immobilisée à la surface de l'électrode, en tenant compte du taux de recouvrement maximale de la pyridine qui est de $6,7 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ [21]. La concentration de pyridine en surface par voie oxydative est plus importante que celle par la méthode de réduction des sels de diazonium ($7,7 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ [8]). Le greffage semble donc plus efficace par cette méthode. Il faut cependant garder à l'esprit que dans un cas la molécule est accrochée par une liaison C-N-C et dans l'autre par une liaison C-C.

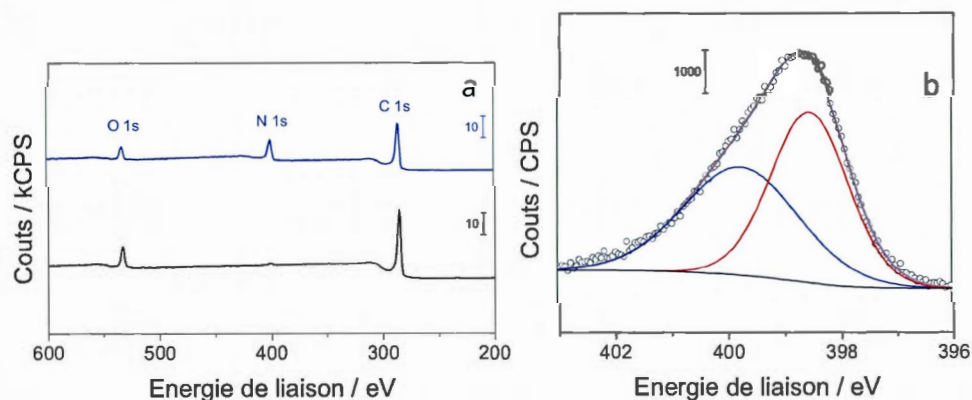


Figure 5 : (a) Spectres de survol d'une électrode de carbone vitreux non modifiée (en noir) et une électrode modifiée par 3 cycles de voltampérométrie cyclique à une vitesse de balayage de 50 mV s^{-1} entre 0,3 et 1,5 V dans une solution 5 mM de 3-aminopyridine dans KH_2PO_4 ajustée à pH 8 (en bleu) (b) spectre de cœur du N 1s de cette électrode modifiée.

Tableau 2 : Pourcentage atomique estimé par mesures XPS pour une électrode de carbone vitreux modifiée par 3 cycles de voltampérométrie cyclique à une vitesse de balayage de 50 mV s^{-1} entre 0,3 et 1,5 V dans une solution 5 mM de 3-aminopyridine dans KH_2PO_4 0,1 M ajustée à pH 8.

	% at. C	% at. O	% at. N	% at. Cl
GC modifié avec de la pyridine	73,1	7,8	18,8	0,3

Fonctionnalisation d'une électrode de carbone vitreux avec l'ion N-méthylepyridinium par la méthode de réduction des sels de diazonium. Avant la modification électrochimique, le diazonium est généré selon la première étape de la figure 3. L'ajout de nitrite de sodium dans une solution de HCl contenant de l'ion N-méthyle-3-aminopyridinium entraîne un changement instantané de coloration de jaune à brun. Ce changement de couleur traduit la formation de l'ion N-méthyle-3-diazopyridinium. Une fois le cation diazonium formé, l'électrode est immergée dans la solution et une voltampérométrie cyclique est réalisée. La figure 6a présente le voltampérogramme associé à l'immobilisation de l'ion N-méthylepyridinium par la méthode de réduction des sels de diazonium. Au premier cycle, le pic de réduction vers -0,85 V est attribuable à la réduction du cation diazonium et à la formation du radical correspondant qui va réagir avec la surface de carbone pour former une liaison covalente entre le carbone du cycle aromatique en position 3 et l'électrode (cf. figure 3) [9, 11]. Le courant du pic cathodique diminue au fur et à mesure du cyclage. Cela indique que la surface de carbone vitreux est recouverte par la couche organique greffée au cours des différents cycles qui finit par agir comme une barrière physique entre l'électrode et la solution. La valeur du pic de greffage de -0,85 V est plus négative que celle de la réduction du cation 3-diazopyridinium. Cette différence est attribuée à la présence du groupement méthyle qui pourrait rendre la réduction du sel de diazopyridinium plus difficile de par son encombrement stérique d'une part et par la délocalisation de la charge d'autre part.

Le potentiel de réduction étant plus négatif, il est attendu que le greffage soit moins efficace [22].

L'électrode modifiée avec l'ion N-méthylepyridinium a été caractérisée par voltampérométrie cyclique afin d'évaluer ses propriétés bloquantes. En effet, la présence d'une couche greffée à la surface d'une électrode de carbone vitreux peut être démontrée en présence du système rédox $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ et la quantité relative de molécules greffées peut être évaluée qualitativement de façon indirecte [18]. Le couple rédox $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ a été utilisé dans ce cas car le couple rédox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ne permettait pas d'obtenir une différence de signal notable avant et après la modification. Cette différence de comportement peut s'expliquer en considérant les interactions électrostatiques entre la surface modifiée et le couple rédox ([8, 23]). Dans le cas de l'immobilisation de l'ion N-méthylepyridinium, la surface est chargée positivement, le ferricyanure $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ étant chargé négativement, les interactions électrostatiques permettent aux ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ de diffuser à travers le film organique. Les ions peuvent donc atteindre la surface de l'électrode et leur signal reste bien défini. Dans le cas de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, sa charge positive l'empêche d'atteindre la surface de l'électrode à cause de la répulsion électrostatique qui existe entre le $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ et la surface chargée, elle aussi, positivement. La figure 6b montre que l'électrode non modifiée présente un comportement quasi-réversible attribuable à la réduction et à l'oxydation des espèces électroactive $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$. Par contre, dans le cas d'une électrode modifiée la réponse électrochimique du système rédox est affectée. Le signal a diminué en intensité indiquant que la surface de carbone est en partie recouverte d'une couche d'ions N-méthylepyridinium chimisorbés. Le greffage avec cette molécule avec 10 cycles est au moins deux fois moins efficace que celui de la pyridine avec seulement 3 cycles pour l'électrogreffage. Cela conforte l'hypothèse selon laquelle plus le potentiel de réduction est négatif et moins le greffage est efficace [22].

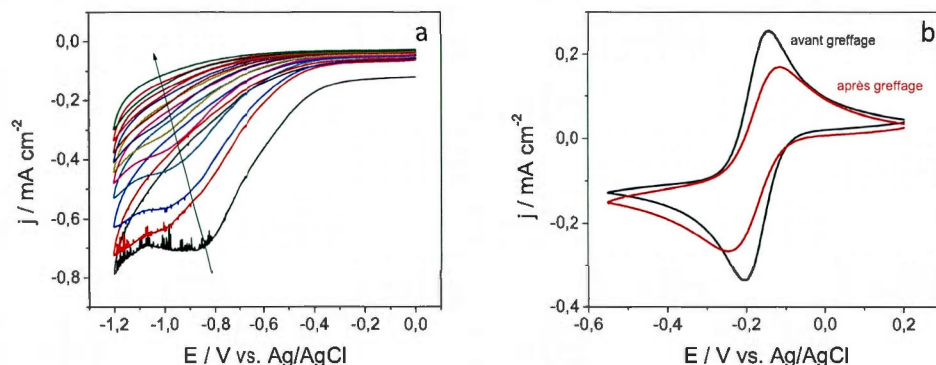


Figure 6 : Voltampérogrammes cycliques d'une électrode de carbone vitreux (a) en présence de 5 mM de sels de N-méthyle-3-diazopyridinium dans une solution HCl 0,5 M. $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ (b) en présence de 1 mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ avant et après la modification. $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$

L'électrode fonctionnalisée avec l'ion N-méthylepyridinium a ensuite été caractérisée par spectroscopie du photoélectron X dans le but de déterminer sa composition de surface. La figure 7a présente les spectres de survol enregistrés pour une électrode non modifiée et une électrode modifiée avec de la pyridine. Dans les deux cas, les spectres sont caractérisés par la présence des pics C 1s (285 eV), O 1s (530 eV) et N 1s (400 eV). Pour l'électrode modifiée, le pic N 1s est plus important et indique que la présence de molécules azotées à la surface. Les compositions des électrodes ont été déterminées en intégrant les pics correspondant aux différents éléments sur le spectre de survol (Eq. 9) et sont reportées dans le tableau 3. Le pourcentage de N 1s est plus faible (7,6 %) que celui de O 1s (11,8 %). Cela indique que le greffage n'est pas très efficace et que la surface a subi une oxydation de l'air. En plus du carbone, de nombreux autres atomes ont été détectés. La présence d'ions iodure et de chlorure proviennent du greffage de l'ion N-méthylepyridinium à partir de l'ion N-méthyle-3-aminopyridinium car le contre-ion de la molécule de départ est l'iodure et que la modification a lieu dans une solution de HCl. La présence de soufre, de silicium et de fluor provient sûrement d'une contamination du film lors du conditionnement pour le transport de l'échantillon ou dans la chambre d'analyse. Le signal du spectre de cœur de l'azote présenté à

la figure 7b a été séparé en trois contributions dont les pourcentages atomiques sont donnés dans le tableau 4. La première, avec un pic à 399,2 eV, est attribuée à l'azote protoné de la pyridine [24] avec une proportion de 29 %. La seconde, avec un pic situé à 399,2 eV, correspond aux ponts azo [25], qui sont formés lors la modification [23, 26, 27], avec une très forte proportion de 63 % sur le total en azote. Par contre, l'origine de la troisième contribution avec le pic de plus haute énergie (à 405,8 eV) n'est toujours pas claire. Ce pic est peut-être dû à des groupements nitro [28] provenant d'oxydes d'azote chimisorbés [29]. Leur proportion de 8,2 % est comparable à celle retrouvée lors des analyses des électrodes modifiées avec de la pyridine dans des conditions similaires [8]. La présence du chlore (chlorure) et des autres anions indiquent la présence d'une charge positive dans le film. Cependant cette charge n'est pas totalement balancée, ce qui suggère la présence d'autres contre-ions. Un calcul à partir l'équation 10 permet d'estimer la concentration en surface à $2 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$. Il est important de rappeler que cette estimation à partir des mesures XPS est semi-quantitative et qu'elle a tendance à sous-estimer la quantité de molécule à la surface [20]. Cependant, cette valeur suggère qu'une faible concentration de molécules est immobilisée à la surface. Peut-être que l'encombrement stérique de la molécules ne facilite pas la formation de couche compacte et favorise plutôt la formation des ponts azo [23].

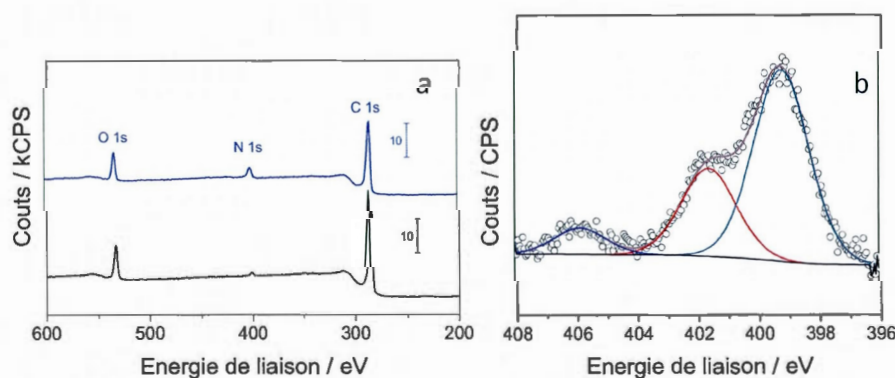


Figure 7 : (a) Spectres de survol d'une électrode de carbone vitreux non modifiée (en noir) et une électrode modifiée par 10 cycles de voltampérométrie cyclique à une vitesse de balayage de 50 mV s^{-1} entre 0 et -1,2 V dans une solution 5 mM de sels de N-méthyle-3-diazopyridinium dans HCl (en bleu) (b) spectre de cœur du N 1s de cette électrode modifiée.

Tableau 3 : Pourcentage atomique estimé par mesures XPS pour une électrode de carbone vitreux (GC) modifiée par 10 cycles de voltampérométrie cyclique à une vitesse de balayage de 50 mV s^{-1} entre 0 et -1,2 V dans une solution 5 mM de sels de N-méthyle-3-diazopyridinium dans HCl 0,5 M.

	% at. C	% at. O	% at. N	% at. Si	% at. S	% at. Cl	% at. F	% at. I
GC modifié avec le cation N- méthylepyridinium	78,8	11,8	7,6	0,3	0,3	0,5	0,5	0,2

Tableau 4 : Pourcentage atomique estimé par mesures XPS à partir du spectre de cœur de l'azote pour une électrode de carbone vitreux modifiée par 10 cycles de voltampérométrie cyclique à une vitesse de balayage de 50 mV s^{-1} entre 0 et -1,2 V dans une solution 5 mM de sels de N-méthyle-3-diazopyridinium dans HCl 0,5 M.

	N 1s		
Position (eV)	399,2	401,6	405,8
% at. par rapport à % at. N 1s	62,9	28,9	8,2
% at. par rapport au total	4,8	2,2	0,6

Étude de l'influence de l'immobilisation de la pyridine par voie oxydative et par réduction des sels de diazonium sur la réduction du CO_2 dans une solution de KCl à pH 5. La figure 8 présente les voltampérogrammes cycliques d'une électrode de carbone vitreux dans une solution de KCl en présence et en absence de CO_2 à pH 5 avant et après fonctionnalisation avec la pyridine par voie oxydative. Le voltampérogramme cyclique de l'électrode de carbone vitreux en absence de CO_2 (figure 8a) ne présente aucun pic de réduction ni d'oxydation. Lorsque cette même électrode a été modifiée avec de la pyridine par voie oxydative, une très légère vague de réduction apparaît vers -0,8 V au premier cycle dans les mêmes conditions. Cette vague commence à un potentiel plus négatif au deuxième cycle et diminue en intensité. Le voltampérogramme cyclique de l'électrode de carbone vitreux en présence de CO_2 (figure 8b) présente une augmentation de la densité de courant de réduction à partir de -1,4 V. Ce courant de réduction est attribué à la réduction du CO_2 . Lorsque cette même électrode a été modifiée avec de la pyridine par voie oxydative, un pic de réduction apparaît de façon peu marquée entre -1,2 et -1,4 V au premier cycle mais disparaît au cycle suivant. Les valeurs de densité de courant sont doublées par rapport à une électrode non modifiée à -1,6 V. Le signal est différent pour l'électrode modifiée et non modifiée contrairement aux résultats observés sur le platine [10]. Il semble donc que la surface joue un rôle important dans la réduction de la pyridine.

La même série d'expériences a été réalisée avec une électrode modifiée de la pyridine par la réduction de l'ion 3-diazopyridinium et est présentée à la figure 9. En absence de CO_2 , l'électrode modifiée par réduction (figure 9a) a un signal similaire à celui observé pour une électrode modifiée par oxydation (figure 8a). Par contre en présence de CO_2 , le voltampérogramme cyclique de l'électrode modifiée par réduction présente un pic entre -1,1 et -1,5 V au premier cycle. Ce pic commence presque au même potentiel que pour l'électrode modifiée en oxydation. Pour les deux types de modification, le pic disparaît au deuxième cycle et les signaux redeviennent identiques.

En absence de CO_2 et en présence de CO_2 , les pics de réduction observés vers -0,8 et -1,3 V pour les électrodes modifiées avec de la pyridine peuvent provenir de la réduction d'une partie des ions pyridinium immobilisés à la surface. En solution, le potentiel de réduction des ions pyridinium sur du carbone vitreux est de -1,5 V [4]. Cela indiquerait que la

réduction a lieu à un potentiel moins négatif lorsque la molécule est immobilisée. En présence de CO_2 , les courants sont plus importants mais c'est aussi le cas pour une électrode non modifiée. Il n'est donc pas possible de conclure, à ce stade, sur l'effet de l'immobilisation de la pyridine sur la réduction du CO_2 .

La pyridine immobilisée par réduction des sels de diazonium présente une meilleure activité pour la réduction du CO_2 que celle immobilisée par voie oxydative dans une solution de KCl à pH 5. Cette différence de comportement peut provenir de la méthode d'immobilisation, une liaison carbone/carbone avec le cycle de la pyridine est créée dans un cas alors qu'une liaison carbone/azote/carbone avec le cycle de la pyridine est formée dans l'autre. Dans le cas du lien C-C, l'électron circule plus efficacement vers le cycle aromatique [30]. Il semblerait que le groupement NH entre le carbone et le cycle de la pyridine entraîne une certaine résistivité dans le cheminement de l'électron entre l'électrode et le cycle aromatique. Un autre paramètre qu'il faut prendre en compte est la valeur du pK_a apparent de la molécule immobilisée. Celle de la pyridine accrochée par une liaison carbone/carbone a été estimée à 5 [8]. Dans le cas de l'immobilisation par la liaison C-N, cette valeur n'a pas été déterminée expérimentalement. Elle a été supposée être proche de celle de l'immobilisation de la liaison C-C mais il est possible que sa valeur réelle soit plus basse et que de ce fait peu de molécules soient protonées dans ces conditions.

Des analyses XPS ont été réalisées sur une électrode modifiée avec de la pyridine en réduction avant et après un cycle dans une solution de KCl saturée en CO_2 à pH 5. Malheureusement, les différences entre les pourcentages atomiques du C 1s, O 1s et N 1s ne sont pas assez significatifs pour conclure sur un éventuel changement d'état de surface.

Les électrodes modifiées à partir des ions 3-diazopyridinium ayant été plus étudiées [8, 12, 13] et ayant donné de meilleurs résultats que les électrodes modifiées par oxydation, elles seront utilisées comme base de comparaison avec l'ion N-méthylepyridinium et pour analyser d'autres paramètres comme l'effet du pH et du type d'électrolyte sur la réduction du CO_2 .

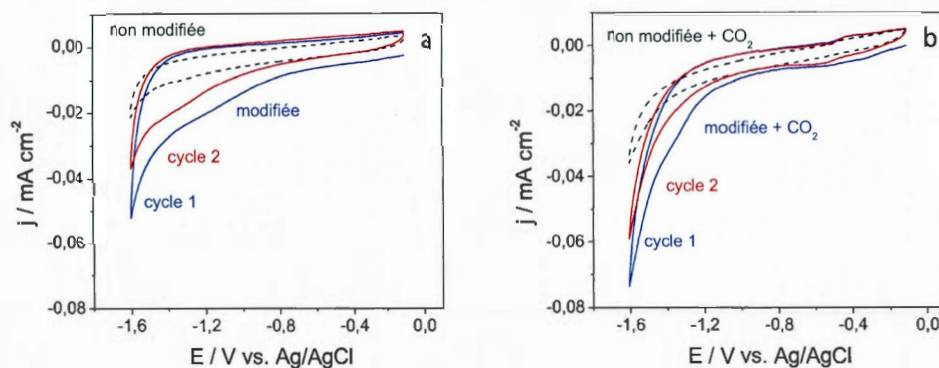


Figure 8 : Voltampérogrammes cycliques dans une solution 0,5 M KCl à pH = 5 d'une électrode de carbone vitreux non modifiée (en noir) et modifiée par oxydation de la 3-aminopyridine (cycle 1 en bleu et cycle 2 en rouge) (a) en absence et (b) en présence de CO_2 . $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$

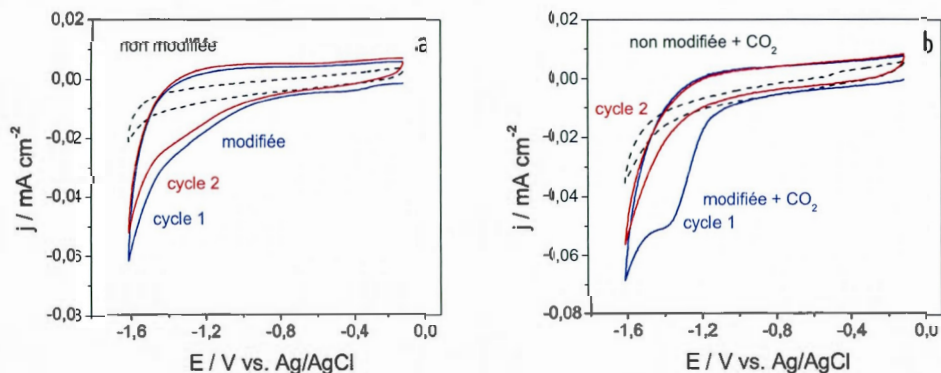


Figure 9 : Voltampérogrammes cycliques dans une solution 0,5 M KCl à pH = 5 d'une électrode de carbone vitreux non modifiée (en noir) et modifiée par réduction du cation 3-diazopyridinium (cycle 1 en bleu et cycle 2 en rouge) (a) en absence et (b) en présence de CO_2 . $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$

Étude de l'influence de l'immobilisation de l'ion N-méthylepyridinium par réduction des sels de diazonium sur la réduction du CO₂ dans une solution de KCl à pH 5. Comme pour la pyridine en solution, l'ion N-méthylepyridinium en solution a présenté un effet positif sur la réduction du CO₂ à une électrode de carbone vitreux [4]. Afin d'étudier l'effet de l'immobilisation sur la réduction du CO₂, les électrodes fonctionnalisées avec de la pyridine et l'ion N-méthylepyridinium à partir de la réduction des sels de diazonium correspondants ont été comparées. La figure 10 présente les voltampérogrammes cycliques d'une électrode de carbone vitreux en absence et présence de CO₂ avant et après fonctionnalisation avec l'ion N-méthylepyridinium. Le voltampérogramme cyclique de l'électrode de carbone vitreux en absence de CO₂ (figure 10a) présente une légère vague de réduction entre -1 et -1,4 V au premier cycle. Cette vague commence à un potentiel plus négatif au deuxième cycle et diminue en intensité. Le comportement de cette électrode est très similaire à celui d'une électrode modifiée avec de la pyridine (figure 9a). En présence de CO₂, un pic apparaît au premier cycle entre -1 et -1,4 V pour l'électrode modifiée avec l'ion N-méthylepyridinium (figure 10b). De la même façon que pour les électrodes modifiées avec de la pyridine, ce pic disparaît au deuxième cycle. En présence et en absence de CO₂, l'électrode modifiée présente un pic de réduction au premier cycle en -1 et -1,4 V. Ce pic pourrait être attribué à la réduction des ions N-méthylepyridinium immobilisés à la surface. En solution, le potentiel de réduction des ions N-méthylepyridinium sur du carbone vitreux est de -1,5 V [4]. Comme pour la pyridine cela indiquerait que la réduction est plus facile lorsque la molécule est immobilisée. Les valeurs de courant relatives à ce pic sont les mêmes avec ou sans CO₂. A priori, l'effet de la pyridine et de l'ion N-méthylepyridinium en solution sur la réduction du CO₂ n'est pas transposé lorsque la molécule est immobilisée. Cependant les valeurs de courant à -1,6 V sont plus importantes lorsque la pyridine ou l'ion N-méthylepyridinium sont immobilisés. Avec ces résultats, il semble difficile de conclure sur l'effet de l'immobilisation de ce type de molécule sur la réduction du CO₂.

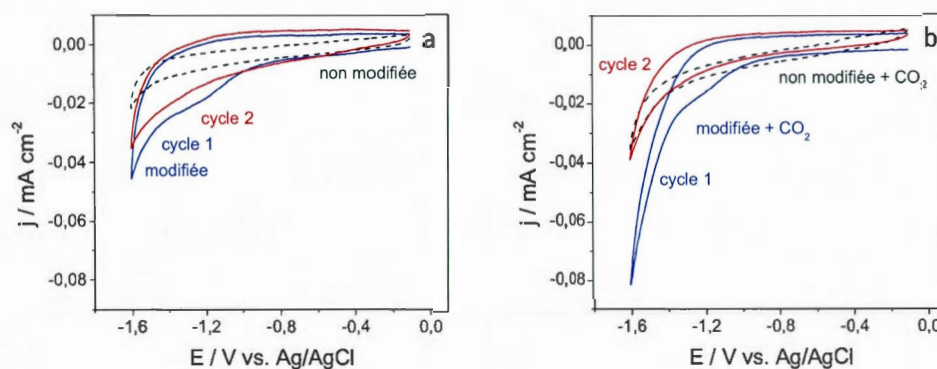


Figure 10 : Voltampérogrammes cycliques dans une solution KCl 0,5 M à pH = 5 d'une électrode de carbone vitreux non modifiée (en noir) et modifiée par réduction du cation N-méthyle-3-aminopyridinium (cycle 1 en bleu et cycle 2 en rouge) (a) en absence et (b) en présence de CO₂. $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$

Étude de l'influence du pH de la solution sur la réduction de la pyridine immobilisée sur une électrode de carbone vitreux à partir du cation 3-diazopyridinium. L'étude de la pyridine non immobilisée dans une solution de KCl à différents pHs a montré que plus que le pH diminue, plus le pic de réduction de l'ion pyridinium est intense [4]. Cependant, l'effet de la pyridine en solution sur la réduction du CO₂ devient moins visible quand le pH diminue sur une électrode de carbone vitreux [4]. L'effet de la pyridine immobilisée sur de la réduction du CO₂ étant difficile à établir à pH 5, les électrodes fonctionnalisées avec de la pyridine ont été testées dans une solution de KCl à différents pHs. La série d'expériences présentée à la figure 11 est la suivante : une électrode a été modifiée avec de la pyridine, puis cyclée 1 fois dans une solution de KCl en absence de CO₂ à un pH donné (a) et ensuite cyclée deux fois en présence de CO₂ à pH 4,6 (b et c). À pH 5,1, au premier cycle (sans CO₂) aucune vague de réduction n'est détectée (cf. figure 11a), au deuxième cycle (en présence de CO₂) une vague de réduction est visible dès -1,1 V (cf. figure 11b), au troisième cycle (toujours en présence de CO₂, cf. figure 11c)), la vague a disparu. Pour les pHs compris entre 4 et 2, une vague de réduction irréversible qui commence vers -0,9 V apparaît au premier cycle et ce de façon de

plus en plus marquée lorsque le pH diminue (cf. figure 11a). Par contre, au deuxième cycle, en présence de CO_2 , la vague de réduction qui commence à $-1,1$ V a tendance à diminuer (cf. figure 11b). Dans tous les cas, la vague de réduction a disparu au troisième cycle (cf. figure 11c). Pour les pHs 4 et 3,6, une vague réduction au retour entre $-1,5$ et $-1,2$ V après inversion du potentiel apparaît. D'après les valeurs de potentiels, elle pourrait correspondre à la réduction des ions pyridinium.

La valeur du pK_a de la pyridine immobilisé sur du carbone vitreux a été estimée à 5 [4], la forme pyridinium est donc présente à pH 5 et son signal électrochimique devrait être visible. Hors aucune vague de réduction n'est détectée à ce pH en absence de CO_2 . Pour des pH compris entre de 4 et 2, la vague de réduction qui commence vers $-0,9$ V correspond à la réduction des ions pyridinium immobilisés à la surface. L'augmentation de courant est attribuée à une hausse de la concentration en ion pyridinium au fur et à mesure que le pH diminue. En présence de CO_2 , la vague vers $-1,1$ V est également attribuée à la réduction de l'ion pyridinium immobilisé. Le tableau 5 reporte l'aire sous le pic entre $-0,9$ et $-1,4$ V au premier cycle et entre $-1,1$ et $-1,5$ V au deuxième cycle ainsi que la somme des deux. Pour les pHs 4 et 3,6, l'aire de la vague réduction au retour entre $-1,5$ et $-1,2$ V après inversion du potentiel a été ajoutée car les valeurs de potentiels indiquent que cette vague pourrait peut-être correspondre à la réduction de la pyridine. En analysant les valeurs du tableau 5, il est remarqué que l'aire du pic au premier cycle augmente lorsque le pH diminue alors que celle du deuxième cycle diminue avec le pH. Par contre, la somme des aires sous les pics de réduction en présence et en absence de CO_2 (cycle 1 et 2) est quasiment constante pour tous les pHs avec une moyenne de $46 \mu\text{C cm}^{-2}$. Il semble donc que la quantité totale d'ions pyridinium réduits soit constante et qu'une fois réduits, ces ions ne sont plus électroactifs. Il est difficile de conclure sur l'effet de la pyridine immobilisée sur la réduction du CO_2 entre autre car le pic de réduction de l'ion pyridinium n'apparaît qu'en présence de CO_2 à pH 5. De la même façon, les polymères riches à base d'azote comme la pyridine ont été utilisés et il a été observé qu'ils réagissaient de façon irréversible par carboxylation électrochimique lors de la réduction du CO_2 en milieu acétonitrile contenant 1% d'eau sur du papier fibre de carbone alors que lorsqu'ils contenaient de la bipyridine ils présentaient une très bonne activité pour la réduction du CO_2 [31]. Il semblerait que l'immobilisation de certains hétérocycliques

affecte leurs propriétés catalytiques vis-à-vis du CO_2 . Pour expliquer ce type de phénomène, plusieurs hypothèses sont proposées. L'immobilisation change l'orientation de la molécule par rapport à la surface de l'électrode et ne favorise pas le transfert d'électron [30]. La proximité des molécules de pyridine empêche peut-être leur protonation par les répulsions qu'elle pourrait engendrer. Il se pourrait que la valeur du pK_a de la molécule immobilisée estimée à 5 [4] soit en fait plus basse et qu'il y ait un effet entre la molécule immobilisée et le CO_2 . La dernière est que le pH de la solution n'est pas homogène en absence de CO_2 et le pH mesuré est plus bas que le pH près de l'électrode. En effet, la solution de KCl 0,5 M n'est pas une solution tampon et il a été démontré que dans certains cas, pour ce type de solution, le pH dans la solution (donc mesuré par le pHmètre) et celui près de l'électrode peut varier de plusieurs unités [32]. Le CO_2 est un tampon naturel dont la valeur est de 4,6 dans une solution de KCl 0,5 M. Il est possible d'imaginer qu'en sa présence le pH dans toute la solution est plus homogène. Afin de valider l'une ou l'autre hypothèse une électrode modifiée avec de la pyridine immobilisée par réduction a été testée en présence de CO_2 dans deux solutions tampon (acétate et phosphate).

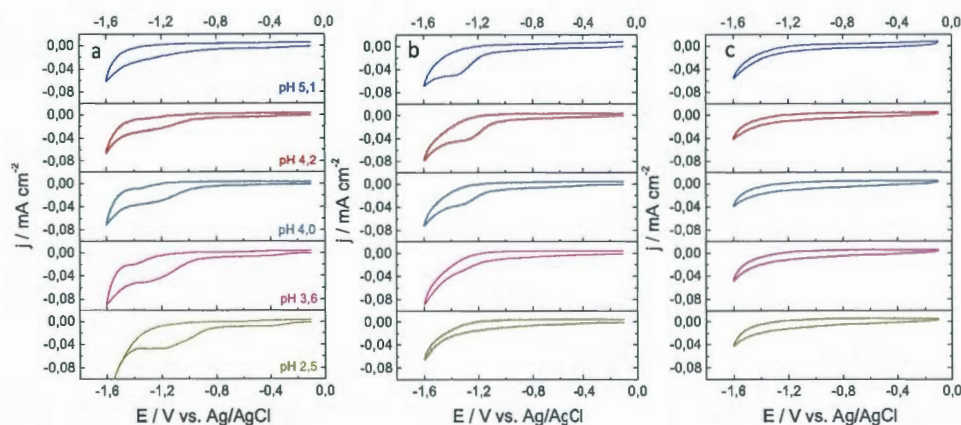


Figure 11 : Voltampérogrammes cycliques d'une électrode de carbone vitreux modifiée avec de la pyridine dans une solution KCl 0,5 M avec (a) un premier cycle sans CO_2 à un pH donné (5,1, 4,2 4,0, 3,6 ou 2,5) puis en présence de CO_2 à pH = 4,6 (b) un second et (c) un troisième cycle. $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$

Tableau 2 : Aire sous le pic du 1^{er} et du 2^{ème} cycle de la figure 11. Les valeurs notées avec un astérisque correspondent à la charge de la vague réduction au retour après inversion du potentiel.

pH	Intégration du 1 ^{er} cycle en absence de CO ₂ $\mu\text{C cm}^{-2}$	Intégration du 2 ^{ème} cycle en présence de CO ₂ $\mu\text{C cm}^{-2}$	Somme de l'intégration du 1 ^{er} et du 2 ^{ème} cycle $\mu\text{C cm}^{-2}$
5	non estimée	46	46
4,2	9 + non estimée*	36	45
4	24 + 5*	17	46
3,6	33 + 10*	non estimée	43
2,5	51	0	51

Influence de la solution sur la réduction de la pyridine immobilisée en réduction. Les figures 12a et 12b représentent les voltampérogrammes d'une électrode de carbone vitreux non modifiée et fonctionnalisée avec de la pyridine dans une solution tampon phosphate en absence et en présence de CO₂ respectivement. En absence de CO₂, la vague de réduction des protons est visible dès -1,2 V pour l'électrode non modifiée. Lorsque l'électrode est modifiée avec de la pyridine un pic de réduction apparaît entre -1,1 et -1,4 V. Ce pic disparaît au deuxième cycle. En présence de CO₂, une vague de réduction attribuable à la réduction du CO₂ est observée dès -1 V pour une électrode de carbone vitreux. Pour l'électrode modifiée, un pic de réduction semblable à celui observé en absence de CO₂ est visible sur la figure 12b au premier cycle. Ce pic est attribué à la réduction des ions pyridinium immobilisés à la surface de l'électrode car les valeurs de potentiel sont identiques à celles de la pyridine en solution dans une solution tampon phosphate (insertion figures 12a et 12b). Il semblerait qu'une fois les ions réduits, ils ne sont plus électroactifs. Les valeurs de courant relatif à ce pic sont comparables en présence et en absence de CO₂. Elles sont d'ailleurs plus faibles en

présence de CO_2 , cette diminution peut être attribuée à la modification de surface qui a été répétée entre les deux expériences ou à la consommation de protons qui ne sont plus disponibles pour former l'ion pyridinium. Les mêmes expériences ont été réalisées dans une solution de tampon acétate et les observations et les conclusions sont identiques à celles obtenues pour la solution de tampon phosphate (cf. figure 13).

Dans la publication de Tanaka *et al.* [7], aucun pic de réduction relatif à la pyridine immobilisée, à partir de la 4-aminopyridine, n'est observé dans la solution de tampon phosphate à pH 6,8. Si on suppose que la valeur du pK_{a} apparent de la molécule de pyridine immobilisée se situe autour de 5, à pH 6,8, l'ion pyridinium n'est pas présent et il est donc normal que son signal ne soit donc pas visible.

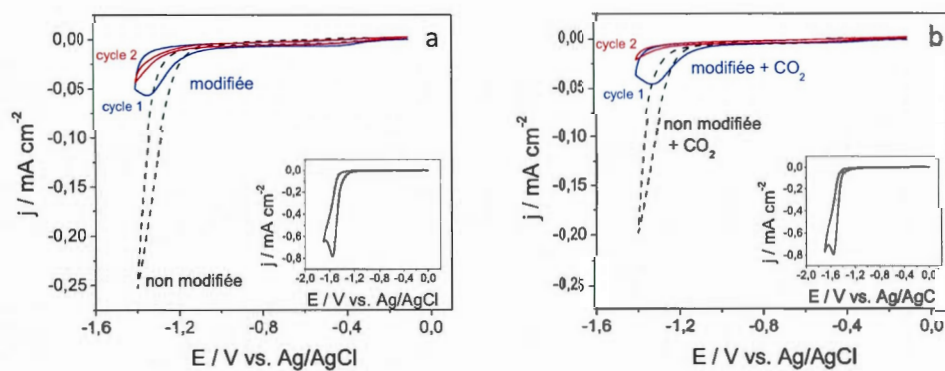


Figure 12 : Voltampérogrammes cycliques dans une solution de tampon phosphate à $\text{pH} = 5$ d'une électrode de carbone vitreux non modifiée (en noir) et modifiée par réduction du cation 3-diazopyridinium (cycle 1 en bleu et cycle 2 en rouge) (a) en absence et (b) en présence de CO_2 . Insertion : Voltampérogrammes cycliques dans une solution de tampon acétate à $\text{pH} = 4,6$ d'une électrode de carbone vitreux en présence de 5 mM d'ions pyridinium (a) en absence et (b) en présence de CO_2 . $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$

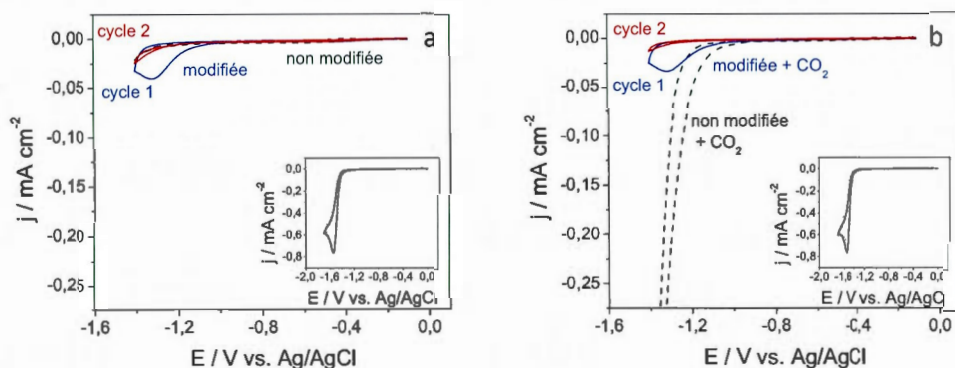


Figure 13: Voltampérogrammes cycliques dans une solution de tampon acétate à pH = 4,6 d'une électrode de carbone vitreux non modifiée (en noir) et modifiée par réduction du cation 3-diazopyridinium (cycle 1 en bleu et cycle 2 en rouge) (a) en absence et (b) en présence de CO_2 . Insertion : Voltampérogrammes cycliques dans une solution de tampon acétate à pH = 4,6 d'une électrode de carbone vitreux en présence de 5 mM d'ions pyridinium (a) en absence et (b) en présence de CO_2 . $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$

L'utilisation de solution tampon a montré que la pyridine immobilisée à la surface d'une électrode de carbone vitreux était électroactive à pH 5. Cela indique que la molécule est protonnée à ce pH et que la valeur du pK_a estimée précédemment [8] est correcte. La pyridine immobilisée est réduite au premier cycle et devient ensuite inactive. Une hypothèse est que lorsque l'ion pyridinium est réduit en radical, les radicaux étant tous concentrés à la surface de l'électrode, ils ont tendance à se recombinaison entre eux et à bloquer la surface.

Des tests ont été réalisés afin de réactiver la surface : 15 min. aux ultrasons, oxydation de l'électrode en appliquant un potentiel constant approprié et par voltampérométrie cyclique jusqu'à 1, 1,2 V et 1,6 V. Malheureusement aucun n'a donné de résultats intéressants. Le fait que l'électrode se désactive après la première réduction implique qu'une nouvelle électrode doit être utilisée pour chaque expérience. La modification de surface peut varier d'une électrode à l'autre et les temps d'utilisation de l'électrode ne permettent pas de s'affranchir de ce paramètre ni d'étudier de façon plus poussée les processus entrant en jeu.

Comme pour le cas de la pyridine en solution dans une solution tampon (phosphate ou actétate), la pyridine immobilisée ne montre pas d'activité sur la réduction du CO_2 dans ce type d'électrolyte. Cela peut être attribué à la compétition entre la réduction des protons et de l'ion pyridinium [4].

De façon plus générale, il semblerait que le pH de la solution et près de l'électrode joue un rôle fondamental dans le processus de réduction de la pyridine immobilisée. Le recours à des logiciels de simulation pourrait permettre d'estimer le pH en tout temps et à chaque endroit de la cellule [32]. L'analyse des produits de réaction pourrait aussi nous éclairer sur la présence d'interactions entre la molécule immobilisée et le CO_2 .

Conclusion

La pyridine a été immobilisée avec succès par oxydation d'une amine et à partir de la réduction des sels de diazonium. Le signal de la réduction de la pyridine immobilisée est mieux défini lorsque la pyridine est immobilisée à partir des sels de diazonium. Ce signal pu d'ailleurs être observé dans différents types électrolytes à différents pHs en présence et en absence de CO_2 . Par contre, dans tous les cas, le signal disparaît après le premier cycle. Il semblerait que les ions pyridinium immobilisés soient réduits et ne soient plus électroactifs. L'hypothèse la plus probable est que la formation de radicaux, tous concentrés à la surface de l'électrode entraîne une recombinaison des radicaux et bloque la surface de l'électrode. Les tentatives de réactivation de l'électrode se sont toutes révélées infructueuses. L'utilisation de bipyridine ou d'autres hétérocycliques pourrait être envisagée afin de mieux comprendre la chimie de surface, les réactions qui entrent en jeu et améliorer la fonctionalisation de l'électrode.

L'ion N-méthylepyridinium a aussi pu être immobilisé à partir de la réduction des sels de diazonium. Son signal électrochimique semble avoir été détecté dans nos conditions au premier cycle. Cependant, comme pour la pyridine, l'effet de l'immobilisation de la molécule sur la réduction du CO_2 n'est pas probant. Le fait que l'électrode se désactive après la première réduction ne permet pas de faire des électrolyses, ni d'analyser les produits de réactions, ni de conclure de façon définitive sur les résultats obtenus.

Références

- [1] T. Hanai, K. Koizumi, T. Kinoshita, R. Arora, F. Ahmed, Prediction of pKa values of phenolic and nitrogen-containing compounds by computational chemical analysis compared to those measured by liquid chromatography, *J. Chromatogr. A* 762 (1997) 55-61.
- [2] G. Seshadri, C. Lin, A.B. Bocarsly, A new homogeneous electrocatalyst for the reduction of carbon dioxide to methanol at low overpotential, *J. Electroanal. Chem.* 372 (1994) 145-50.
- [3] K. Yasukouchi, I. Taniguchi, H. Yamaguchi, M. Shiraishi, Cathodic reduction of pyridinium ion in acetonitrile, *J. Electroanal. Chem.* 105 (1979) 403-8.
- [4] J. Agullo, M. Morin, D. Bélanger, Pyridine Based Cations Reduction At Glassy Carbon Electrode For CO₂ Reduction Application, In preparation (2012).
- [5] E. Barton Cole, P.S. Lakkaraju, D.M. Rampulla, A.J. Morris, E. Abelev, A.B. Bocarsly, Using a One-Electron Shuttle for the Multielectron Reduction of CO₂ to Methanol: Kinetic, Mechanistic, and Structural Insights, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 11539-51.
- [6] A.B. Bocarsly, T. Shaw, E. Zeitler, K. Liao, Y. Hu, Z. Detweiler, M.r. Baruch, J. Herb, J. White, Reverse Combustion: The Efficient Electrochemical Conversion of Carbon Dioxide and Water to Organic Fuels Using an Aromatic Amine Catalyst, *ECS Meeting Abstracts* MA2012-02 (2012) 1818.
- [7] H. Tanaka, A. Aramata, Aminopyridyl cation radical method for bridging between metal complex and glassy carbon: Cobalt(II) tetraphenylporphyrin bonded on glassy carbon for enhancement of CO₂ electroreduction, *J. Electroanal. Chem.* 437 (1997) 29-35.
- [8] J. Agullo, M. Morin, D. Bélanger, Modification of Glassy Carbon Electrode by Electrografting of In Situ Generated 3-diazopyridinium Cations, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) H758-H64.
- [9] A. Adenier, M.M. Chehimi, I. Gallardo, J. Pinson, N. Vilà, Electrochemical oxidation of aliphatic amines and their attachment to carbon and metal surfaces, *Langmuir* 20 (2004) 8243-53.
- [10] J. Agullo, M. Morin, D. Bélanger, Réduction du CO₂ à une électrode de platine en présence de pyridine et de ses dérivés aminés et méthylés en solution et de pyridine immobilisée à la surface de l'électrode, 2012.

- [11] R.S. Deinhammer, M. Ho, J.W. Andereg, M.D. Porter, Electrochemical oxidation of amine-containing compounds: A route to the surface modification of glassy carbon electrodes, *Langmuir* 10 (1994) 1306-13.
- [12] J. Agullo, S. Canesi, F. Schaper, M. Morin, D. Bélanger, Formation and Reactivity of 3-Diazopyridinium Cations and Influence on Their Reductive Electrografting on Glassy Carbon, *Langmuir* 28 (2012) 4889-95.
- [13] J. Agullo, M. Morin, D. Belanger, Modification of Glassy Carbon Electrode with Pyridine, *ECS Trans.* 35 (2011) 19-26.
- [14] E. Kalatzis, Reactions of N-heteroaromatic bases with nitrous acid. Part I. Diazotisation and nitrosation of α - and γ -amino-derivatives in dilute acid solutions, *J. Phys. Chem. B* (1967) 273-7.
- [15] S. Huang, J.C.S. Wong, A.K.C. Leung, Y.M. Chan, L. Wong, M.R. Fernandez, A.K. Miller, W. Wu, Excellent correlation between substituent constants and pyridinium N-methyl chemical shifts, *Tetrahedron Lett.* 50 (2009) 5018-20.
- [16] C.D. Wagner, L.E. Davis, M.V. Zeller, J.A. Taylor, R.H. Raymond, L.H. Gale, Empirical Atomic Sensitivity Factors For Quantitative Analysis By Electron Spectroscopy For Chemical Analysis, *Surf. Interface Anal.* 3 (1981) 211-25.
- [17] Y.C. Liu, R.L. McCreery, Reactions of organic monolayers on carbon surfaces observed with unenhanced Raman spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 11254-9.
- [18] M. D'Amours, D. Bélanger, Stability of substituted phenyl groups electrochemically grafted at carbon electrode surface, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 4811-7.
- [19] M. Camalli, F. Caruso, G. Mattogno, E. Rivarola, Adducts of tin(IV) and organotin(IV) derivatives with 2,2'-azopyridine II. Crystal and molecular structure of $\text{SnMe}_2\text{Br}_2\text{AZP}$ and further mössbauer and photoelectronic spectroscopic studies, *Inorg. Chim. Acta* 170 (1990) 225-31.
- [20] M. Toupin, D. Bélanger, Thermal stability study of aryl modified carbon black by in situ generated diazonium salt, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 5394-401.
- [21] L. Stolberg, S. Morin, J. Lipkowski, D.E. Irish, Adsorption of pyridine at the Au(111)-solution interface, *J. Electroanal. Chem.* 307 (1991) 241-62.
- [22] S. Baranton, D. Bélanger, Electrochemical derivatization of carbon surface by reduction of in situ generated diazonium cations, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 24401-10.

- [23] C. Saby, B. Ortiz, G.Y. Champagne, D. Bélanger, Electrochemical Modification of Glassy Carbon Electrode Using Aromatic Diazonium Salts. 1. Blocking Effect of 4-Nitrophenyl and 4-Carboxyphenyl Groups, *Langmuir* 13 (1997) 6805-13.
- [24] X. Zhou, S.H. Goh, S.Y. Lee, K.L. Tan, X-ray photoelectron spectroscopic studies of ionic interactions in poly(styrenesulfonic acid)/poly(vinylpyridine) complexes, *Appl. Surf. Sci.* 126 (1998) 141-7.
- [25] P. Brant, R.D. Feltham, X-ray photoelectron spectra of aryldiazo derivatives of transition metals, *J. Organomet. Chem.* 120 (1976) C53-C7.
- [26] C. Combellas, F. Kanoufi, J. Pinson, F.I. Podvorica, Sterically hindered diazonium salts for the grafting of a monolayer on metals, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 8576-7.
- [27] P. Doppelt, G. Hallais, J. Pinson, F. Podvorica, S. Verneyre, Surface modification of conducting substrates. Existence of azo bonds in the structure of organic layers obtained from diazonium salts, *Chem. Mater.* 19 (2007) 4570-5.
- [28] S.R. Kelemen, M.L. Gorbaty, P.J. Kwiatek, Quantification of nitrogen forms in Argonne Premium coals, *Energy Fuels* 8 (1994) 896-906.
- [29] S. Biniak, G. Szymański, J. Siedlewski, A. Świątkoski, The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups, *Carbon* 35 (1997) 1799-810.
- [30] R.L. McCreery, Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry, *Chem. Rev.* 108 (2008) 2646-87.
- [31] R.D.L. Smith, P.G. Pickup, Nitrogen-rich polymers for the electrocatalytic reduction of CO₂, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 1749-51.
- [32] N. Gupta, M. Gattrell, B. MacDougall, Calculation for the cathode surface concentrations in the electrochemical reduction of CO₂ in KHCO₃ solutions, *J. Appl. Electrochem.* 36 (2006) 161-72.

6.7 Photoréduction du CO_2 sur du p-InP en milieu aqueux

J. Agullo, M. Morin et D. Bélanger

Département de Chimie, Université du Québec à Montréal, Case postale 8888,
succursale centre-ville, Montréal, Québec, H3C 3P8, Canada

Introduction

Théorie sur les semiconducteurs

Dans cette partie, seules les notions nécessaires à la compréhension des différents phénomènes rencontrés au laboratoire dans le cadre de cette étude seront abordées. La théorie et le principe de fonctionnement des semiconducteurs qui seront présentés s'appuient sur le livre de Sze [1] ainsi que celui de Bard et Faulkner [2] et sur les articles de Wrighton [3, 4].

Les semiconducteurs peuvent être modélisés à partir de la théorie des bandes. Pour un atome isolé, les niveaux énergétiques des orbitales électroniques sont discrets, mais lorsque les atomes sont près les uns des autres, des liens se créent et une dégénérescence des orbitales est obtenue. Ces niveaux dégénérés étant très proches les uns des autres, il est possible d'obtenir une bande continue. Lorsque la température du solide tend vers le zéro absolu, deux bandes d'énergie permises jouent un rôle particulier. La dernière bande complètement remplie est appelée « bande de valence » (BV) et la bande d'énergie permise suivante « bande de conduction » (BC) comme le schématise la figure 1. La bande de valence est riche en électrons mais ne participe pas aux phénomènes de conduction (pour les électrons). La bande de conduction, quant à elle, est soit vide (comme aux températures proches du zéro absolu dans un semiconducteur), soit semi-remplie (comme dans le cas des métaux) d'électrons. C'est elle qui permet aux électrons de circuler dans le solide. Dans les conducteurs (métaux), la bande de conduction et la bande de valence se chevauchent. Les électrons peuvent donc passer directement de la bande de valence à la bande de conduction et circuler dans tout le solide. Dans un semiconducteur, comme dans un isolant, ces deux bandes sont séparées par une bande interdite, souvent appelée « gap » et notée E_G . Les semiconducteurs possèdent une bande interdite suffisamment petite pour que des électrons de la bande de valence puissent facilement rejoindre la bande de conduction. Si un potentiel électrique est appliqué à ses bornes, un faible courant électrique apparaît, provoqué à la fois par le déplacement des électrons et par celui des « trous » qu'ils laissent dans la bande de valence. La frontière entre les semiconducteurs intrinsèques et les isolants a été fixée à 5 eV pour la valeur de la bande interdite. La théorie des bandes fait intervenir un dernier niveau important : le niveau de Fermi (E_F). Il est défini comme étant l'énergie pour laquelle la probabilité d'occupation d'un

niveau énergétique est de 50 %. Dans un métal, les niveaux énergétiques de conduction et de valence étant fortement dégénérés, le niveau de Fermi est un niveau énergétique appartenant à la fois à la bande de conduction et à la bande de valence. Pour un semiconducteur, ce niveau se situe directement dans la bande vide à mi-chemin entre la bande de conduction et la bande de valence donc non accessible à un électron (e^-) ou un trou (h^+).

La formation des bandes interdites étant due à la régularité de la structure cristalline, toute perturbation de celle-ci tend à créer des états accessibles à l'intérieur de ces bandes interdites. Les matériaux semiconducteurs les plus communs sont des solides inorganiques cristallins et sont classés suivant les groupes des atomes qui les composent. La définition du groupe du semiconducteur détermine le nombre d'électrons de valence qu'il possède et dans le cas d'atome dopant s'il agit comme donneur ou comme accepteur. Ainsi, un semiconducteur III-V est un semiconducteur composite fabriqué à partir d'un ou plusieurs éléments du groupe III (colonne 13) du tableau périodique des éléments (bore, aluminium, gallium, indium, ...) et d'un ou plusieurs éléments du groupe V (colonne 15) ou pnictogènes (azote, phosphore, arsenic, antimoine, ...). Le dopage consiste à implanter certains atomes à l'intérieur d'un semiconducteur intrinsèque afin d'en contrôler les propriétés électriques. Des atomes dopants tels que les éléments du groupe IV peuvent être insérés dans un semiconducteur du groupe III, pour ajouter des électrons dans le solide dans le but d'augmenter la conductivité par la présence de porteurs de charge majoritaires supplémentaires. C'est le cas du phosphore pour le Si par exemple. Cet apport introduit un nouveau niveau énergétique plus bas que la bande de conduction, ce qui diminue la bande vide. Un matériau dopé avec un atome donneur d'électrons est appelé semiconducteur de type n. Par analogie, si un dopant du groupe III est incorporé dans une maille du semiconducteur du groupe IV, il y aura l'ajout d'un accepteur d'électrons dit de « type p ». Cela revient à implanter des trous dans le semiconducteur. C'est le cas du bore pour le Si par exemple. Les trous deviennent ainsi les porteurs de charge majoritaire et les électrons minoritaires. L'ajout d'atomes du groupe III introduit un niveau d'énergie près de la bande de valence. Ce type de matériau est appelé semiconducteur extrinsèque.

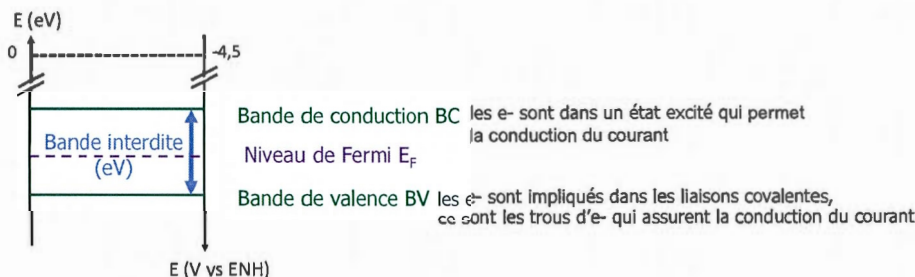


Figure 1 : Schéma théorique établi selon la théorie des bandes d'énergie indiquant la position de la bande de valence, de la bande d'énergie de conduction et du niveau de Fermi.

Lorsque deux phases sont mises en contact, il se produit des échanges électroniques qui permettent au système d'atteindre un état d'équilibre thermodynamique. La condition d'équilibre implique que le potentiel électrochimique de l'électron soit le même dans les phases en contact. Les potentiels électrochimiques de l'électron dans les deux phases peuvent être définis par les niveaux de Fermi. Pour l'électrolyte, le niveau de Fermi, correspondant au niveau énergétique du potentiel électrochimique des électrons en solution. La figure 2 schématise la variation de potentiel à l'interface d'un semiconducteur de type n/électrolyte et permet d'illustrer le phénomène de double couche électrique du côté de l'électrolyte. Dans ce type de jonction, la charge électrique immédiatement adjacente au semiconducteur se répartit entre deux régions : la région de Helmholtz et la région de Gouy-Chapmann. La première contient essentiellement des molécules de solvant plus ou moins orientées. Elle forme la couche de Helmholtz qui est composée de deux plans :

- le plan interne de la couche de Helmholtz situé au voisinage immédiat de la surface du semiconducteur en l'absence de phénomènes d'adsorption spécifique. Il est caractérisé par une couche dipolaire constituée de molécules de solvant.

- le plan externe de la couche de Helmholtz qui correspond à la distance de moindre approche des ions et qui est situé du côté de l'électrolyte. Il est créé par l'accumulation d'ions dans la solution.

La couche de Helmholtz peut être considérée comme un condensateur plan dont l'épaisseur (e) est comprise entre 5 à 10 Å. La capacité de cette couche par unité de surface est donnée en fonction de la charge Q_H accumulée par la relation :

$$C_H = \frac{dQ_H}{d(V)} = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}{e} \quad (\text{Eq. 1})$$

avec e , l'épaisseur, ε la constante diélectrique de la couche de Helmholtz et ε_0 la permittivité du vide.

Lorsque la charge accumulée dans le plan externe de Helmholtz n'est pas suffisante pour compenser la contre-charge accumulée dans le semiconducteur, c'est le cas d'un électrolyte dilué par exemple, il apparaît dans la solution une couche diffuse analogue à une charge d'espace appelée couche de Gouy-Chapmann. Elle est constituée d'un excès d'ions d'un signe donné. Dans la pratique, il est admis que lorsque la concentration est de l'ordre de 0,1 M, la couche de Gouy-Chapmann devient suffisamment compacte pour se confondre avec le plan externe de la couche de Helmholtz.

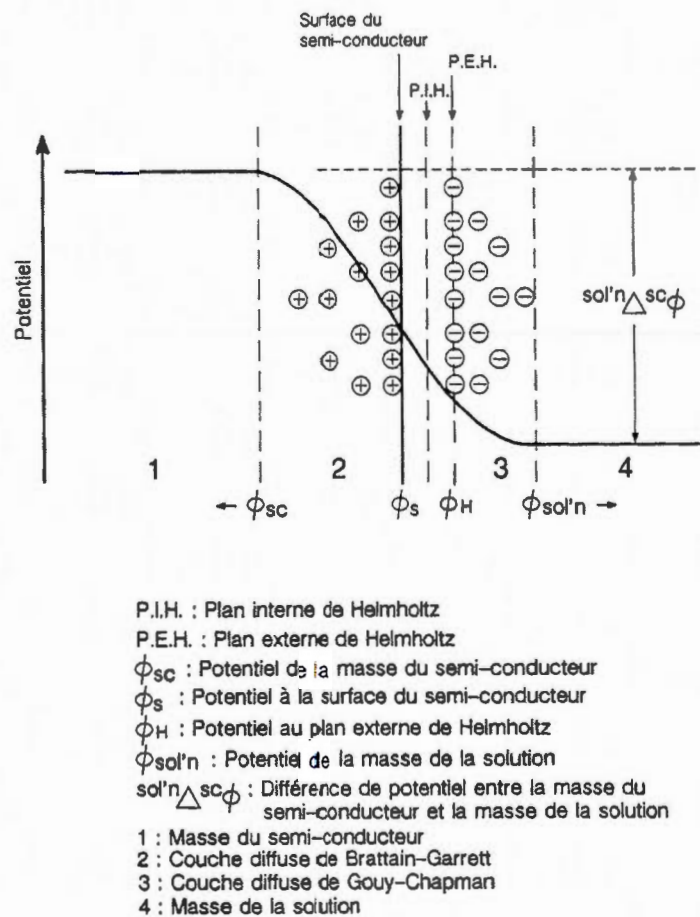


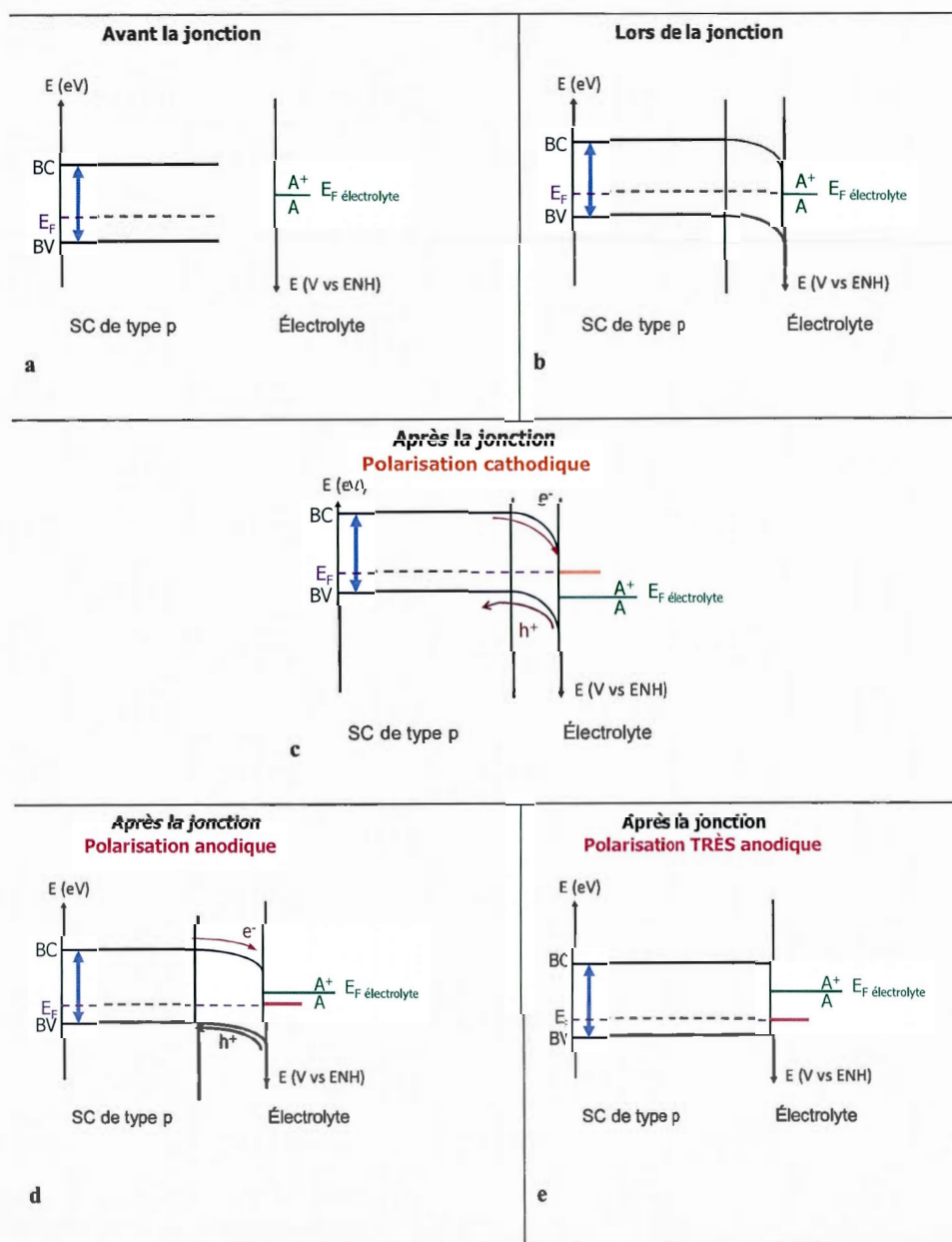
Figure 2 : Schéma de la variation du potentiel à l'interface semiconducteur de type n/ électrolyte en absence d'états de surface et d'ions adsorbés spécifiquement dans le plan interne de Helmholtz, reproduit de la référence [5].

Du côté du semiconducteur, à l'équilibre, l'égali-sation des niveaux de Fermi du semiconducteur et de l'électrolyte fait apparaître dans le solide, une contre-charge. Cette contre-charge résulte de l'ionisation des dopants qui sont des donneurs dans le cas d'un semiconducteur de type n, ou des accepteurs dans celui d'un semiconducteur de type p. Elle définit dans le semiconducteur une zone appauvrie en porteurs majoritaires appelée région de charge d'espace. L'une des conséquences de l'appauvrissement en charges à la surface est la

création d'un champ électrique dirigé vers la surface dans le cas d'un semiconducteur de type n ou dirigé vers le volume dans le cas d'un semiconducteur de type p.

L'immersion d'un semiconducteur en solution affecte donc le niveau de Fermi dont la position varie selon les conditions opératoires. Les différents cas de figures de l'immersion d'un semiconducteur de type p dans le noir sont présentés dans le tableau 1. Lorsque le semiconducteur de type p est mis en contact avec l'électrolyte dans l'obscurité (b), les niveaux de Fermi s'équilibrent. Une courbure de bande apparaît vers le bas puisque le cœur du semiconducteur atteint celui de l'électrolyte et que l'interface semiconductrice-solution tend à rester au niveau de Fermi du semiconducteur qui est plus bas en énergie. Lorsqu'on applique un potentiel cathodique (c), des électrons sont ajoutés dans le système. Ceci a pour effet d'augmenter la courbure de bande en la déplaçant vers le haut (vers les potentiels plus négatifs) et de remonter le niveau de Fermi du semiconducteur. Il apparaît une différence de potentiel entre le niveau de Fermi du semiconducteur et celui de l'électrolyte produisant ainsi un courant de réduction des espèces oxydées. En effet, pour contrebalancer les niveaux de Fermi, un transfert d'électron provenant de la bande de conduction vers une espèce dans la solution ou une recombinaison d'un électron provenant d'une espèce présente en solution vers un trou de la bande de valence a lieu. Ce mécanisme de modification pour atteindre l'équilibre n'aurait pas un grand effet dans un métal où les porteurs de charges sont en excès, mais pour les semiconducteurs cette modification crée une zone d'appauvrissement en trous du côté semiconducteur près de l'interface semiconductrice-solution. La courbure du niveau d'énergie dans la bande de valence et dans celle de conduction générée par l'appauvrissement est équivalente à celle observée dans la zone de double couche qui se forme en solution. Lorsqu'un potentiel anodique est appliqué (d), des électrons sont enlevés. Ceci a pour effet de diminuer la courbure de bande en la déplaçant vers le bas (vers les potentiels plus positifs) et de diminuer le niveau de Fermi du semiconducteur. Un courant est toujours présent mais le taux de recombinaison des paires électrons-trous augmentent. Dans le cas d'une polarisation anodique très forte (e), les électrons sont retirés et le semiconducteur est métallisé. Il n'y a plus de courbures de bandes et le niveau de Fermi du semiconducteur revient au même niveau qu'avant la jonction. Aucun courant n'est produit car il n'y a que des recombinaisons paires électrons-trous. C'est la situation de bandes plates.

Tableau 1 : Différents cas de jonction semiconducteur de type p/électrolyte dans l'obscurité.



À partir des courbes de Mott-Schottky établies par des mesures de spectroscopie d'impédance réalisées dans l'obscurité et des données répertoriées dans le tableau 2, il est possible de tracer le diagramme de niveaux d'énergie de l'interface semiconducteur/électrolyte avant établissement de la jonction. Pour un semiconducteur de type p en contact avec un électrolyte, lorsque l'on applique un potentiel négatif par rapport au potentiel de bande plate, il y a un appauvrissement en porteurs majoritaires à la surface (cf. tableau 1c). La séparation des charges à l'interface a pour conséquence une variation du potentiel. Cette variation du potentiel a lieu dans deux régions distinctes : la chute de potentiel à travers la charge d'espace entre la surface et le sein du semiconducteur et la variation de potentiel dans l'électrolyte. Si la solution est concentrée, la contribution de la région de Gouy-Chapmann reste négligeable. Si, en plus il n'y a pas de phénomène d'adsorption spécifique, la variation de potentiel du côté électrolyte se fait uniquement à travers la région de Helmholtz. Dans ces conditions, il est possible d'écrire que la variation de potentiel à travers l'interface est

$$V_{SC/électrolyte} = V_{SC} + V_H \quad (\text{Eq. 2})$$

avec V_{SC} , la chute de potentiel à travers la région de charge d'espace et V_H , celle à travers la couche d'Helmholtz.

La relation entre la capacité de la charge d'espace et la chute de potentiel à travers le semiconducteur peut être donnée par :

$$C_{SC} = \frac{dQ_{SC}}{d(\Delta V_{SC})} \quad (\text{Eq. 3})$$

avec dQ_{SC} la charge au sein du semiconducteur et ΔV_{SC} la différence de potentiel entre le volume et la surface du semiconducteur.

Lors de mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) sur un système semiconducteur/électrolyte, la composante imaginaire de l'impédance, Z'' , permet de connaître la capacité totale du système selon :

$$Z'' = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot f \cdot C} \quad (\text{Eq. 4})$$

avec f la fréquence en Hz et C la capacité en F cm^{-2} .

La capacité mesurée fait intervenir la capacité de la couche d'Helmholtz (C_H). En considérant que la contribution de la double couche de l'électrolyte est négligeable ($C_H \approx 20 \mu\text{F cm}^{-2}$ par rapport à $C_{SC} \approx 10 \text{nF cm}^{-2}$), ainsi que celle des niveaux de surface (généralement vérifié pour f élevée), on peut appliquer l'équation de Mott-Schottky :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot N_a \cdot A^2} \cdot \left(E - E_{BP} - \frac{kT}{q} \right) \quad (\text{Eq. 5})$$

Avec C , la capacité en F cm^{-2} , q la charge élémentaire, ϵ_0 la permittivité du vide, ϵ la constante diélectrique relative du semiconducteur, N_a la densité en accepteurs, A l'aire en cm^2 , k la constante de Boltzmann, T la température en K et E le potentiel en V.

En pratique, les courbes de Mott-Schottky sont déduites des mesures d'impédance électrochimique réalisées dans un montage à 3 électrodes. Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) sont effectuées de 1 MHz à 100 Hz à différents potentiels. Ensuite, pour une fréquence donnée les valeurs de Z'' sont extraites et les capacités correspondantes sont calculées. L'électrolyte utilisé est tel que les ions s'adsorbent peu sur le semiconducteur pour limiter la présence de niveaux de surface pouvant perturber les mesures. En traçant $1/C^2 = f(E)$, les courbes obtenues sont typiquement semblables à celle de la figure 3.

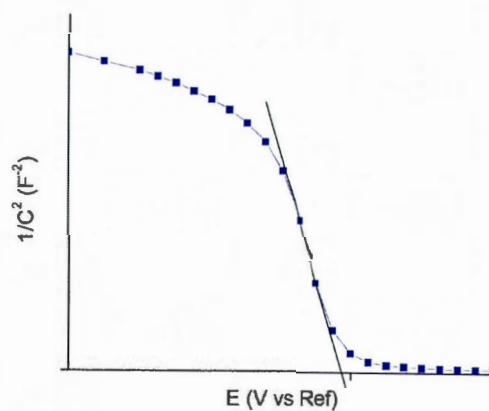


Figure 3 : Courbe de Mott-Schottky pour un semiconducteur de type p.

D'après l'équation de Mott-Schottky, sur la courbe $1/C^2=f(E)$, la pente de la partie linéaire permet de déterminer la densité de porteurs de charge N_a et son intersection avec l'axe des ordonnées, le potentiel de bandes plates. En effet, la valeur de l'interception avec l'axe des abscisses correspond à $E - E_{BP} - \frac{kT}{q}$, avec k , constante de Boltzmann, T , la température en K et q , la charge élémentaire en C.

Le potentiel de bandes plates (V vs. Ag/AgCl) est donc :

$$E_{BP} = E - \frac{kT}{q} \quad (\text{Eq. 6})$$

Sachant que $E_{Ag/AgCl} = 0,199 \text{ V}_{ENH}$, il en vient E_{BP} (V vs. ENH). Sachant également que $E_F = -(E_{BP} + 4,5 \text{ eV})$, il est possible d'obtenir E_F en eV. De plus, le rapport entre le niveau de Fermi, E_F , et la bande de valence, E_v , d'un semiconducteur de type p est donné

$$\text{par } E_F - E_v = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{N_v}{N_a}\right)$$

avec N_v , la densité d'états dans la bande de valence et N_a , la densité des accepteurs.

La valeur de la bande de valence est donc définie par :

$$E_v = E_F - \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{N_v}{N_a}\right) \quad (\text{Eq. 7})$$

N_v pouvant être calculé avec la formule :

$$N_v = 2 \cdot \left(\frac{2\pi \cdot m_h^* \cdot k \cdot T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (\text{Eq. 8})$$

avec k , la constante de Boltzmann, T la température, h , la constante de Planck et m_h^* , la masse effective d'un trou.

Sachant que la largeur de la bande interdite, E_G , est fixée par $E_C - E_v$, il est facile de déterminer la valeur de la bande de conduction :

$$E_C = E_G + E_v \quad (\text{Eq. 9})$$

Tableau 2 : Valeurs utilisées pour les applications numériques [1].

	Symbole	Valeur	Unités
Constante de Boltzmann	k	$1,38 \times 10^{-23}$	J K ⁻¹
Température	T	293	K
Charge élémentaire	q	$1,60 \times 10^{-19}$	C
Conversion $E_{Ag/AgCl}$ en E_{ENH}	$E_{Ag/AgCl}$	0,199	V vs. ENH
Densité d'états dans la bande de valence	Nv	$1,1 \times 10^{19}$	cm ⁻³
Densité des accepteurs	Na	$5 \times 10^{17} - 5 \times 10^{18}$	cm ⁻³
Largeur de la bande interdite	E_G	1,34	eV
Constante de Planck	h	$6,626 \times 10^{-34}$	J s
Masse d'un électron	m_o	$9,109 \times 10^{-31}$	kg
Masse effective d'un trou	m_h^*/m_o	0,64	

Typiquement, le changement de potentiel par voltampérométrie cyclique dans l'obscurité donne des courbes similaires à celles de la figure 4. À partir de cette figure, il est possible de voir que dans l'obscurité, le semiconducteur de type p se comporte comme une électrode idéalement polarisée dans la portion cathodique. D'un point de vue des niveaux d'énergie, illuminer un semiconducteur de type p revient à polariser très anodiquement. Par contre, si le semiconducteur a une valeur de bande interdite (E_G) plus faible que l'énergie de l'illumination (hv), des paires électrons-trous sont créées. Les électrons pourront alors passer dans le niveau d'énergie de la bande de valence et dans certains cas un photocourant sera observé. Ces paires électrons-trous peuvent, soit s'accumuler dans la masse, soit en surface selon la courbure de bande. L'utilisation de ces électrons ou de ces trous présents à la surface est à l'origine de la photoréduction du CO₂ mais aussi de la photocorrosion du semiconducteur. Les paires électrons-trous peuvent également se recombiner en libérant de la chaleur. Dans ce mode de relaxation des paires électrons-trous, lorsque les électrons

retournent remplir les trous laissés vacants dans le niveau d'énergie inférieur, de l'énergie est réémise sous forme de chaleur. Ce phénomène est présent surtout en profondeur, dans le matériau. La saturation est atteinte lorsque la vitesse de la recombinaison prédomine sur la vitesse à laquelle les électrons sont amenés à la surface et sont utilisés pour les réactions.

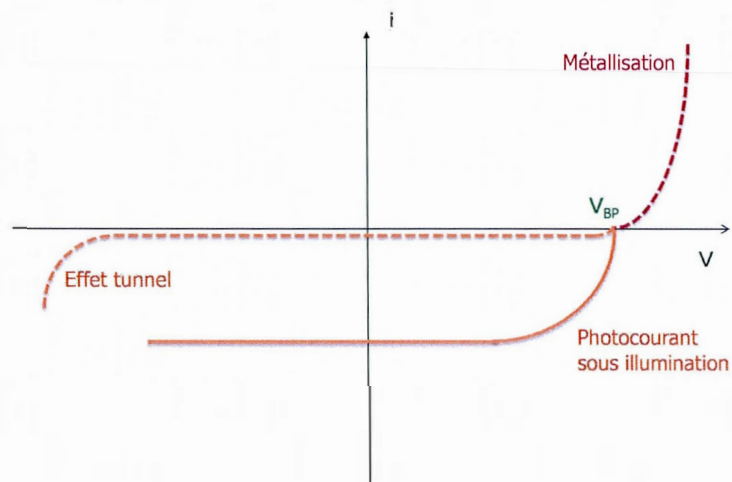


Figure 4: Schéma d'un voltammogramme linéaire caractéristique d'un semiconducteur de type p.

Réduction du CO₂

La réduction électrochimique du CO₂ en divers types de produits chimiques a été étudiée en détail lors des vingt dernières années [6, 7]. En pratique, la réduction du CO₂ n'est pas aisée car le potentiel de réduction expérimental est beaucoup plus négatif que les valeurs thermodynamiques présentées dans le tableau 3. L'équation 15 traduit la présence d'un intermédiaire réactionnel CO₂^{•-}. L'énergie nécessaire à la réorganisation entre la molécule linéaire de CO₂ et le radical anion formé (CO₂^{•-}) est à l'origine cette valeur de potentiel de -1,90 V vs ENH [8]. Depuis le début du 19^{ème} siècle, de nombreuses études ont été réalisées afin de réduire cette surtension comme le décrivent les revues de Sullivan [9] et Benson [8].

Tableau 3 : Mécanisme de réaction pour la réduction électrochimique du CO₂ incluant les potentiels thermodynamiques à pH 7 [8].

Réactions électrochimiques	Potentiel (V vs. ENH)
$\text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$E^0 = -0,53 \text{ V}$ (Eq. 10)
$\text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{HCO}_2\text{H}$	$E^0 = -0,61 \text{ V}$ (Eq. 11)
$\text{CO}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	$E^0 = -0,48 \text{ V}$ (Eq. 12)
$\text{CO}_2 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$E^0 = -0,38 \text{ V}$ (Eq. 13)
$\text{CO}_2 + 8 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$E^0 = -0,24 \text{ V}$ (Eq. 14)
$\text{CO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{CO}_2^{\bullet-}$	$E^0 = -1,90 \text{ V}$ (Eq. 15)

Réduction photoélectrochimique du CO₂

L'illumination d'une électrode semiconductrice par la lumière visible permet d'effectuer la réduction du CO₂ à un potentiel moins négatif par l'effet photovoltaïque [7]. L'énergie lumineuse cause une diminution apparente de la surtension. Halmann [10] a été le premier à décrire cette réduction photoélectrochimique du CO₂ avec une électrode de p-GaP en solution aqueuse. Par la suite, des électrodes semiconductrices de p-CdTe, p-Si et p-InP ont permis la formation d'acide formique et de CO [7]. L'utilisation du p-GaP en présence de pyridine a abouti à la formation de méthanol [11]. Une revue de la littérature détaillant l'influence de la source lumineuse, le type de substrat, le milieu de réaction, entre autres, a été publiée en 2010 par Roy *et al.* [12]. Toutefois, dans tous les cas, l'efficacité de conversion de l'énergie solaire en énergie chimique demeure très faible et devient le facteur limitant à une industrialisation. Le choix du semiconducteur doit tenir compte de ces niveaux énergétiques afin que la réduction du CO₂ se fasse de manière spontanée. La figure 5 présente les différents niveaux d'énergie du p-Si lors de la réduction du CO₂ en milieu KHCO₃ [13]. Le potentiel est bien moins négatif que sur les métaux. Cependant, une étude réalisée par Cottineau *et al.* [14] a montré que les niveaux d'énergie du Si ne permettent pas la réduction spontanée du CO₂ et ce, même après la modification de surface. Au regard des niveaux énergétiques du p-InP et du p-GaP, ces deux matériaux nous ont intéressés. La figure 6 résume leur valeur de bande interdite et la position de leurs niveaux énergétiques. Dans cette section, seuls les résultats sur le p-InP seront présentés.

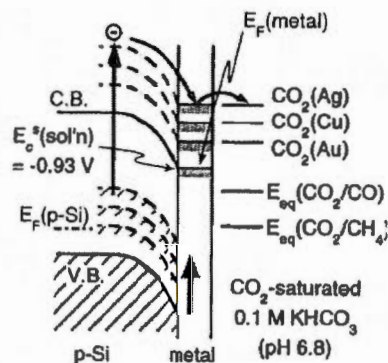


Figure 5 : Niveaux d'énergie pour le p-Si [13].

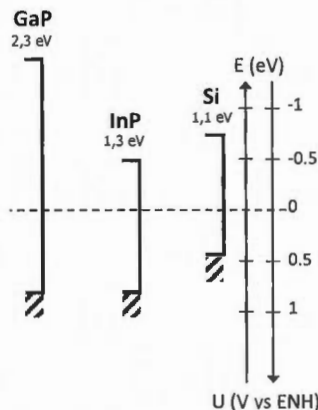


Figure 6 : Valeurs des bandes interdites pour le Si, le GaP et l'InP.

Catalyse de la réduction du CO₂

Lors d'une réaction, deux aspects sont à prendre en compte : l'aspect thermodynamique (niveaux d'énergie) et l'aspect cinétique (vitesse de la réaction). Dans ce type de système photoélectrochimique, l'illumination du semiconducteur de type-p génère une paire électron-trou. Sous l'influence du champ électrique présent dans le semiconducteur, l'électron se déplace vers la surface où il peut être utilisé pour la réduction électrochimique du CO₂. Cependant l'électron n'est disponible qu'un très court instant, il faut donc que la réaction se fasse rapidement. L'approche est de catalyser cette réaction en modifiant la surface avec des particules métalliques. Les particules de Cu, Ag et Au ont montré une bonne activité électrocatalytique et ont permis d'augmenter l'efficacité de conversion du CO₂ [13-15]. L'utilisation de cuivre est très intéressante car c'est le seul métal catalytique qui permet la réduction du CO₂ avec de bons rendements en produits carbonés à valeur ajoutée comme le méthane, l'éthylène et les alcools linéaires [6] alors que les autres métaux ne forment que du CO, du H₂ ou de l'acide formique selon leur surtension pour la réduction des protons [16]. Toutefois un des problèmes qui en limite l'utilisation est sa faible résistance à l'empoisonnement à long terme. Le choix s'est porté sur le cuivre et sur le platine. Le platine

a été sélectionné pour une application dans un deuxième temps avec de la pyridine [17]. Seuls les résultats préliminaires sont présentés. L'idée est déposer ces métaux sur le p-InP, celui-ci pourra être alimenté en électrons par illumination du semiconducteur permettant la réduction du CO_2 . Cependant, comme en catalyse électrochimique, la surface est une électrode métallique ou semiconductrice, le milieu est donc hétérogène. L'interface, la zone de jonction entre la surface solide et le milieu liquide, joue alors un rôle primordial dans la réaction de catalyse. Cette interface doit permettre l'adsorption en grande quantité des molécules à transformer et permettre un transfert d'électrons rapide entre la molécule adsorbée et l'électrode solide. Il est donc important d'optimiser les processus de surface. Pour favoriser un processus d'hydrogénation, il est maintenant connu qu'il faut générer un maximum de « point triple » où l'hydrogène (provenant de la réduction de H_2O), les électrons et la molécule doivent se rencontrer. C'est pourquoi les catalyseurs métalliques nanométriques devront être privilégiés. En effet, ce type de particules permet d'augmenter la surface active et parfois aussi de favoriser l'orientation préférentielle de certaines phases cristallines s'apparentant à des monocristaux. De ce fait, une amélioration notable pourrait être apportée en utilisant une distribution de nanoparticules de métaux à la surface du semiconducteur. Le principe est illustré à la figure 7. Par illumination et sous l'influence d'un champ électrique, les électrons se déplacent sur la surface du semiconducteur où ils pourront être utilisés pour la réduction électrochimique du CO_2 . En ajoutant les particules métalliques, la réduction devrait avoir lieu sur les sites les plus favorables, c'est-à-dire, les sites des nanoparticules métalliques. En augmentant la concentration près de la surface, il sera donc possible d'augmenter la vitesse de réaction aux points triples $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{nanoparticules}$ électrocatalytiques. Il est important de souligner que ce revêtement de métaux devra être le plus transparent possible au rayonnement solaire afin de ne pas causer une diminution de la quantité d'énergie lumineuse qui atteindra le semiconducteur, qui est à l'origine de l'énergie électrique requise pour la photoréduction du CO_2 .

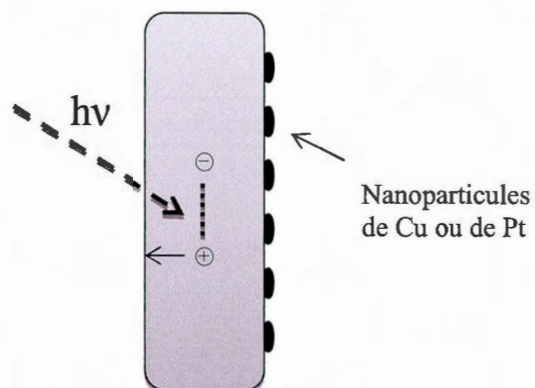


Figure 7 : Électrode semiconductrice de type p modifiée par des particules métalliques.

Dans ce projet, des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et des courbes de Mott-Schottky seront réalisées afin de déterminer de façon expérimentale les niveaux d'énergie du semiconducteur p-InP dans différents électrolytes. Le p-InP sera aussi modifié par électrodéposition de particules métalliques de platine et de cuivre et caractérisé par des techniques de microscopie et d'électrochimie. Le but de cette fonctionnalisation est d'améliorer ses propriétés de réduction envers les protons et le CO_2 .

Partie expérimentale

Toute la verrerie a été nettoyée avec une solution concentrée d'acide sulfurique chaude pendant 1 h puis rincée avec de l'eau Nanopure (18,2 MΩ cm). Les solutions et le nettoyage du semiconducteur ont été réalisés avec de l'eau ultrapure. L'eau ultrapure est de l'eau qui a été déionisée puis filtrée afin d'éviter la prolifération de bactéries et la présence de contaminants organiques, métalliques ou anionique. Elle est très utilisée dans l'industrie des semiconducteurs. Toutes les solutions ont été désaérées avec du N₂ (4,8) pendant 30 min. ou saturée en CO₂ (99,998 % +) pendant 40 min. avant chaque expérience. Les solutions tampon phosphate (pH = 7) et tampon acétate (pH = 5) ont été maintenues sous flux d'azote ou de dioxyde de carbone selon les différents cas traités. Le phosphate de potassium monobasique (KH₂PO₄), l'hydrogénophosphate de potassium (KHPO₄), l'hydroxyde de sodium (NaOH), l'acide de platiniq chloré (H₂PtCl₆, 8% wt dans H₂O), le sulfate de cuivre (CuSO₄), l'acide acétique (CH₃COOH), le carbonate de sodium trihydraté (Na₂CO₃, 3(H₂O)), l'acide chlorhydrique (HCl), l'acide sulfurique (H₂SO₄), l'acide perchlorique (HClO₄) et l'acide nitrique (HNO₃) proviennent de chez Aldrich ou Alfa Aesar, (99% +).

Préparation des électrodes. Le semiconducteur InP utilisé est orienté [111] et dopé au Zn avec une concentration comprise entre 5×10^{17} et 5×10^{18} cm⁻³. Les échantillons de p-InP ont été découpés à partir d'une galette de diamètre 50,8 mm et d'une épaisseur de 350 ± 25 μm, provenant de Semiconductor Wafer, Inc. La division en échantillons d'environ 0,7 x 0,7 cm a été réalisée à l'aide d'une règle et d'une lame en diamant (face dépolie vers l'opérateur) avec une très grande précaution. Une fois les échantillons coupés, ils ont été stockés dans une chambre sous vide à température ambiante. Avant toute étude électrochimique, les échantillons doivent être nettoyés de leurs impuretés en surface (oxydes et dépôts par exemple). Dans la littérature, il existe essentiellement deux grandes méthodes. Elles consistent à utiliser soit une solution de HNO₃/HCl, soit de Br₂/CH₃OH. Le tableau 4 de la page suivante présente quelques nettoyages et les observations particulières lorsqu'ils ont été reproduits au laboratoire.

Tableau 4 : Différentes préparations de l'InP publiées dans la littérature.

Références	Orientation Nombre de porteurs de charges Na (cm ⁻³)	Ev-Ebp (mV)		Nettoyage	Valeurs du potentiel de bande plate (V _{BP}) obtenues à partir des courbes de Mott- Schottky	Observations particulières
		m a x	m i n			
	Dopage avec du Zn sauf type n					
	(111) 5x10 ¹⁷ - 5x10 ¹⁸	78	20		V _{BP} = 0,6 V vs. Ag/AgCl dans H ₂ SO ₄	
[18]	(2-3) x10 ¹⁷	101	91	Attaque chimique avec une solution de HNO ₃ :HCl:H ₂ O (2:2:1) pendant 10 s et rinçage abondant avec de l'eau Millipore.	V _{BP} = 0,6V vs. ECS à 50 Hz dans H ₂ SO ₄	Tache brunâtre par endroit, matification de l'échantillon, rinçage au méthanol
[19]	(111) 1,3-3x10 ¹⁸	54	33	Attaque chimique pendant 6 min. dans une solution de HNO ₃ /H ₂ O/HCl 2:2:1 en volume. Si l'électrode a préalablement été utilisée, une seconde attaque chimique de 1 min. est réalisée.	V _{BP} = 0,9 V vs. ECS à 5 Hz dans CH ₃ CN avec du tetraethylamonium perchlorate	Attaque complète de l'échantillon, dégagement de gaz au niveau des rayures et étincelles
[20]	(111) 2,4x10 ¹⁷	97		Polissage avec de la poudre d'alumine suivi d'un polissage sur du papier imprégné d'une solution de méthanol-x% dibrome, avec x variant de 2% au départ à 0,05% à l'étape finale du polissage. Une surface mate noire de faible réflectance est obtenue en plongeant le cristal à plusieurs reprises pendant 10 s. dans une solution 2:2:1 H ₂ O:HNO ₃ :HCl et en rinçant pendant 20 s. avec de l'eau déionisée. Le temps total d'exposition de l'échantillon pour l'attaque chimique est de 2 min.		Après une série de 10s-20s 4 fois, la surface mate mais striée

Références.	Orientation Nombre de porteurs de charges Na (cm^{-3})	Ev-Ebp (mV)		Nettoyage	Valeurs du potentiel de bande plate (V_{BP}) obtenues à partir des courbes de Mott-Schottky	Observations particulières
	Dopage avec du Zn sauf type n	m a x	m i n			
[21, 22]	(111) Zn 2×10^{17}	101		Attaque chimique de la face d'indium d'InP (111) avec une solution de dibrome (0,05%)/méthanol pendant 30s suivi par un rinçage à l'eau ultrapure et ensuite séché sous flux d'azote.	$V_{BP} = 0,67 \text{ V vs. ECS}$ à 2 kHz dans H_2SO_4	
[23]	(100) Zn 10^{17}	119		Attaque chimique avec Br_2 /méthanol (1% en Br_2), rinçage avec du méthanol et séchage sous flux d'argon.		
[24]	(111) type n			Nettoyage de l'échantillon avec du trichloroéthane, de l'acétone, du méthanol, rinçage avec de l'eau déionisée et séché ensuite avec N_2 . Après le nettoyage, les échantillons sont désoxydés avec de l'acide dilué ($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$) (1:10) pendant 2 min., et ensuite immergée dans de l'eau pendant 1 min. avant d'être séché sous azote.		

Le nettoyage à l'aide d'une solution de HNO_3/HCl s'est révélé ne pas être adapté à nos échantillons. Après plusieurs combinaisons, la méthode qui a été retenue est celle de l'attaque chimique avec une solution de dibrome (0,05%)/méthanol pendant 30 s suivi par un rinçage au méthanol puis à l'eau ultrapure et d'un séchage sous flux d'azote [21, 23]. Des précautions, comme l'usage d'un neutraliseur à base d'une solution saturée en thiosulfate de sodium pour le dibrome et d'un bain de glace pour la solution dibrome/méthanol, ont été prises.

Avant chaque expérience, chaque échantillon a donc été nettoyé aux ultrasons pendant 10 min. dans du méthanol, puis plongé dans une solution de dibrome (0,05%)/méthanol pendant 30 s [21-23]. L'échantillon a été abondamment rincé avec de l'eau ultrapure avant d'être séché sous flux d'azote. Lorsque les échantillons sont recyclés, une séquence préliminaire est nécessaire : polissage à la pâte de diamant (1 μm de chez Buehler Tech-Met Canada) avant de plonger l'échantillon dans une solution d'acétone et de le placer aux ultrasons pendant 10 min. Il est ensuite séché sous flux d'azote. La surface géométrique est de 0,5 cm^2 . Le contact ohmique a été réalisé avec un eutectique In-Ga provenant de chez Alfa Aesar. Un papier sablé rugueux a été passé sur le côté dépoli afin d'augmenter la mouillabilité de la surface avec le mélange eutectique d'indium et de gallium. Ce mélange est liquide à la température ambiante, ce qui permet d'avoir un contact équivalent en tout point de la surface entre le semiconducteur et le connecteur de courant [14, 15]. Il est conservé au réfrigérateur et sorti 30 min. avant son utilisation. La figure 8 présente l'assemblage de la cellule électrochimique. La cellule est composée d'un cylindre dont le fond est ouvert et d'un couvercle. Elle est assemblée à l'envers. Un premier O-ring est déposé pour délimiter la surface géométrique et assurer une bonne étanchéité. L'échantillon de p-InP avec du In-Ga sur la face dépolie est ajouté coté brillant vers le bas. Le connecteur de courant constitué d'une grille acier est ensuite pressé sur la surface dépolie du semiconducteur avec l'eutectique In-Ga avec un O-ring et le couvercle pour obtenir un bon contact. Il est important de bien contrôler la pression exercée car le p-InP est un matériau extrêmement cassant. Les vis en téflon sont ensuite mises en place pour maintenir la pression et assurer l'étanchéité de la cellule au complet.

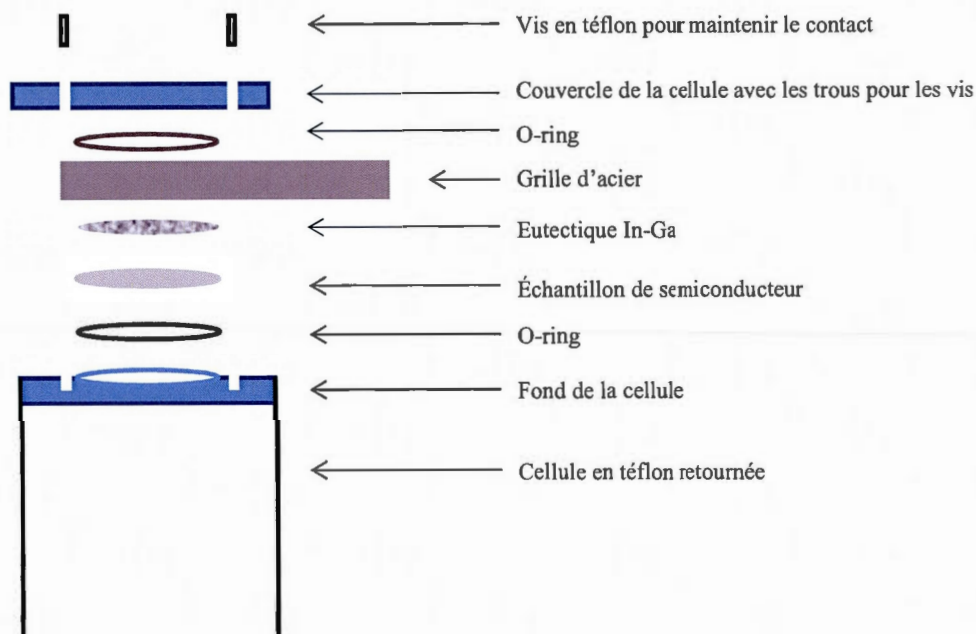


Figure 8 : Schéma de la cellule lors de l'assemblage.

Un schéma du montage avec la cellule à trois électrodes utilisée est présenté à la figure 9. La cellule qui a été assemblée à l'envers avec le couvercle vers le haut a été retournée au moment de relier les électrodes au potentiostat (Solartron SI1470). La solution a été ajoutée au dernier moment afin de d'éviter les problèmes de corrosion du matériau. La référence utilisée a été une électrode Ag/AgCl saturée en KCl (proche du semiconducteur pour les mesures d'impédance électrochimique ou sur le côté de la cellule lors de l'illumination pour éviter de bloquer la lumière) et la contre-électrode, une électrode Pt plaquée le long de la paroi de la cellule. L'électrode de travail est constituée d'un échantillon de p-InP. Les mesures électrochimiques ont été effectuées à l'intérieur d'une cage de Faraday (non représentée). Une source lumineuse au xénon de 150 W a été utilisée pour illumination du semiconducteur et a été réglée de façon à ce qu'une intensité $0,1 \text{ W cm}^{-1}$ soit reçue par l'échantillon en présence de 15 mL solution électrolytique. Les réglages ont été effectués

avec 15 mL d'une solution d'eau Nanopure et un couvercle en plastique transparent à l'aide d'un capteur mesurant la puissance lumineuse provenant de chez LI-COR, Inc (LI-250A Light Meter). Un miroir a été utilisé pour diriger le faisceau lumineux sur le semiconducteur.

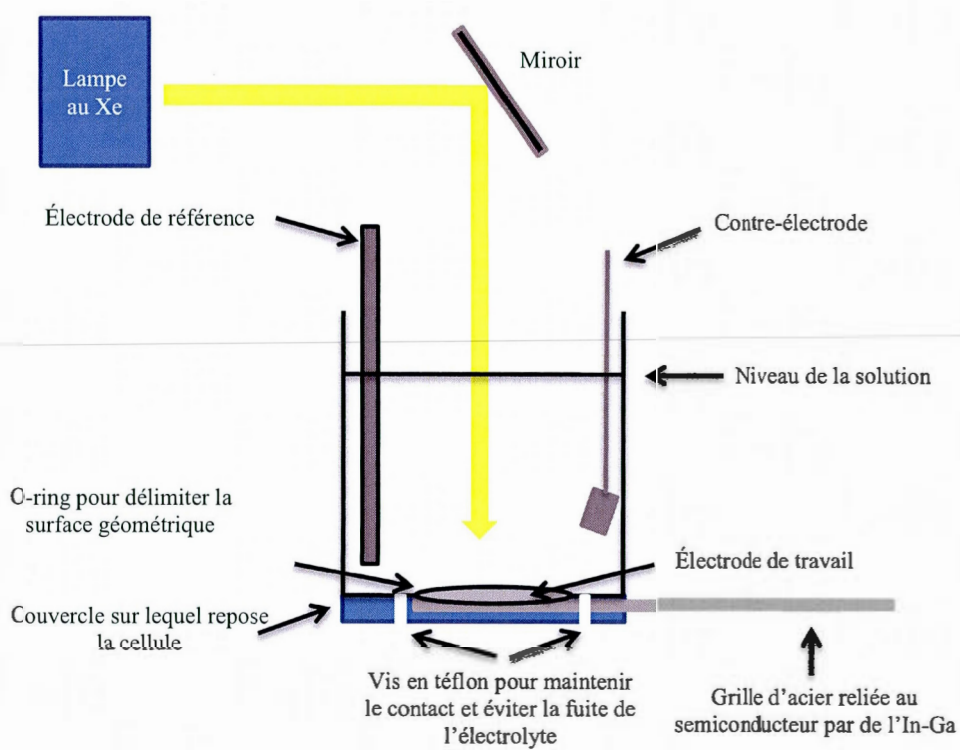


Figure 9 : Schéma du montage mis en place pour les mesures photoélectrochimiques.

Pré-réglages. Afin d'éviter l'oxydation du p-InP lors de son contact avec l'électrolyte, un potentiel constant est appliqué simultanément au remplissage de la cellule électrochimique avec la solution électrolytique et entre chaque expérience. Les valeurs sont -0,8 V pour les solutions de HClO_4 et H_2SO_4 , -0,4 V pour celle HCl et -1,7 V pour celle NaOH . La géométrie et l'étanchéité de la cellule ainsi que les contacts de chaque électrode sont vérifiés avec une extrême attention avant de commencer les différentes séries d'expériences.

Modification de surface. Le dépôt de platine sur le p-InP a été effectué par réduction de H_2PtCl_6 (0,5 mM dans H_2SO_4 0,5 M) par voltampérométrie cyclique entre 0 et -0,6 V dans le noir à une vitesse de balayage de 10 mV s^{-1} . Le dépôt de cuivre sur le p-InP a été effectué par réduction de CuSO_4 (12,5 mM dans H_2SO_4 0,5 M) à différents potentiels dans le noir et sous illumination :

- par voltampérométrie cyclique : 4 cycles entre +0,2 et -0,6 V à une vitesse de balayage de 10 mV s^{-1}
- à potentiel constant : 5 s à -0,7 V sous illumination
- en utilisant des impulsions de potentiel avec un potentiel de -0,3, -0,7 et -1,2 V dans le noir durant 0,1 s suivi d'une seconde au potentiel de circuit ouvert et répétées 25 fois.

Méthodes de caractérisation. Les dépôts de cuivre et de platine ont été observés par microscopie à balayage électronique (MEB), Hitachi S-4300SE/N SEM, avec une tension d'accélération de 2 kV. L'influence de la modification de surface a été testée par voltampérométrie cyclique à une vitesse de balayage de 50 mV s^{-1} dans des solutions d'acide sulfurique à 0,5 M, de tampon de phosphate à $\text{pH} = 7$ et de tampon acétate de $\text{pH} = 5$ sous flux de N_2 et de CO_2 .

Mesures d'impédance électrochimique. Les tests ont été réalisés dans l'obscurité dans des solutions de NaOH 1 M, HClO₄ 1 M, HCl 0,5 M et H₂SO₄ 0,5 et 1 M pour différentes fréquences comprises entre 500 kHz et 500 Hz. Pour les solutions de H₂SO₄ et de HClO₄, la gamme de potentiels utilisés est située entre 1,5 et 0,5 V, pour la solution de HCl entre -0,6 et -0,1 V et pour les solutions basiques entre 2,3 et 0 V. Les courbes de Mott-Schottky sont obtenues à partir de ces mesures. Pour chaque fréquence, la valeur de Z'' est notée, puis en utilisant l'équation 4, la capacité correspondante est calculée. Ensuite les courbes $1/C^2$ sont tracées pour les différentes fréquences.

Stabilisation par cyclage dans une solution d'acide chlorhydrique. La séquence suivante a été réalisée entre 0 et 1,3 V à une vitesse de balayage de 50 mV s⁻¹ : un cycle de voltampérométrie cyclique dans l'obscurité, puis 40 cycles sous illumination et ensuite un dernier cycle dans l'obscurité.

Résultats et discussion

Déposition de particules métalliques sur le p-InP. Des nanoparticules de platine ont été déposées par voie électrochimique sur un substrat de p-InP dans le but de catalyser la réduction des protons et de celle du CO_2 . Les images de microscopie électronique à balayage (MEB) des différents dépôts sont présentées à la figure 10 pour le platine et la figure 11 pour le cuivre. Sur la figure 10, il apparaît que le platine s'est déposé en sphères de diamètres égaux mais selon différents sites de nucléation. Ces sphères sont dispersées aléatoirement sur la surface et forment des agrégats. Sur la figure 11, des particules de cuivre ont été déposées par voltampérométrie cyclique (a, b) et à potentiel constant sous illumination (c, d). Dans le premier cas, les particules sont plus grosses (1 μm) et ont une présence assez ponctuelle à la surface. Dans le cas du dépôt continu sous illumination, les particules sont plutôt petites (100 nm), de forme sphérique et sont uniformément réparties sur la surface du substrat. Le dépôt sous illumination semble donc mieux adapté à notre application.

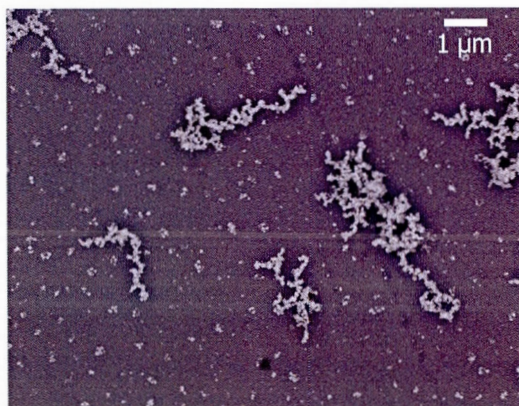


Figure 10 : Image MEB, dépôt de platine dans une solution de H_2SO_4 0,5 M sur p-InP par voltampérométrie cyclique entre 0 et -0,6 V dans le noir à une vitesse de balayage de 10 mV s^{-1} .

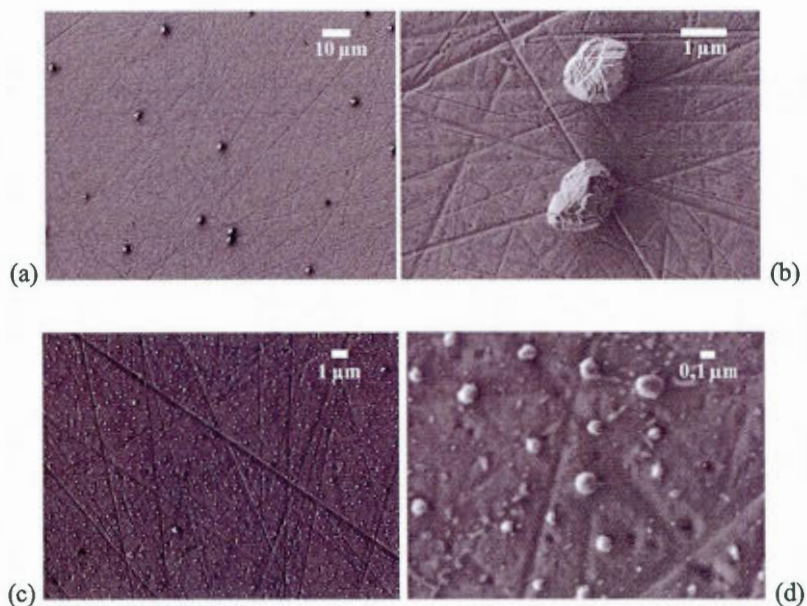


Figure 11 : Image MEB, dépôt de cuivre dans une solution de H_2SO_4 0,5 M sur p-InP (a) et (b) par voltampérométrie cyclique dans l'obscurité ; (c) et (d) à potentiel constant de -0,7 V vs. Ag/AgCl sous illumination pendant 5 s.

Cette différence de morphologie peut s'expliquer par les différentes conditions opératoires utilisées. Au moment de la jonction dans le noir, le niveau de Fermi du p-SiC va s'équilibrer avec celui du Pt ou du Cu, comme le montre la figure 12. Une courbure de bande est observée et traduit la présence d'une région d'appauvrissement en trous à l'interface électrolyte/semiconducteur. Dans le noir, l'électrodéposition va se faire par réduction à partir d'électrons contenus dans la bande de valence (effet tunnel à polarisation négative élevée). Il faut cependant que le potentiel du couple M^{2+}/M ne soit pas trop négatif pour permettre un recouvrement des niveaux d'énergie entre ceux du semiconducteur et du couple rédox ainsi que la réduction des espèces M^{2+} . Si cela est vrai d'un point de vue thermodynamique, il faut également tenir compte du facteur cinétique, à savoir que la réduction nécessite peut-être un apport d'énergie supplémentaire. Cela explique l'utilisation de l'illumination de l'électrode lors de la déposition de certains dépôts. En effet, illuminer revient à polariser anodiquement

le semiconducteur et ce de façon très forte. Des paires électrons-trous sont créées par l'illumination. Les électrons se retrouvent dans la bande de conduction et les trous restent dans la bande de valence. La courbure de bande qui correspond à la zone d'appauvrissement en trous diminue et beaucoup plus d'électrons sont disponibles pour réduire le M^{2+} en M , d'où une augmentation des valeurs de courant. La réaction de dégagement d'hydrogène, se retrouve en compétition avec la déposition du cuivre et permet de favoriser la formation d'îlots de particules plus petites.

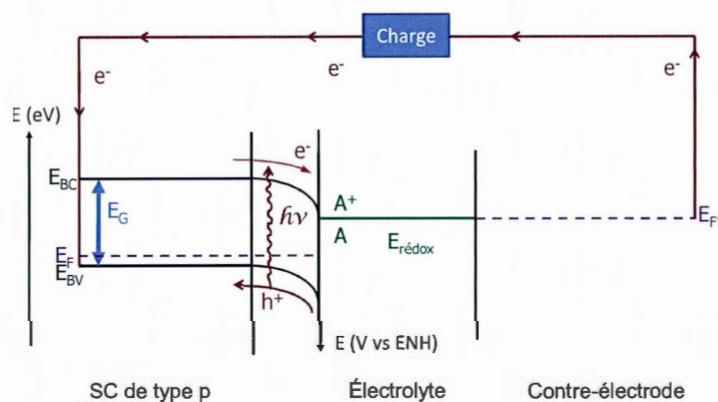


Figure 12 : Jonction semiconducteur type-p/électrolyte dans le noir.

Photoréduction de p-InP modifié avec des particules métalliques. La figure 13 présente les voltampérogrammes cycliques d'une électrode de p-InP avant et après dépôt de particules de Pt dans le noir et sous illumination. Dans le noir, le p-InP non modifié montre des valeurs de courant de l'ordre du μA . Après la modification par des particules de platine, la réduction des protons commence 300 mV plus tôt et les valeurs de courant restent du même ordre de grandeur pour une même surface de p-InP. Sous illumination, la réduction des protons est observée dès -0,7 V sur le p-InP et en présence de Pt à 0 V, soit un gain de 700 mV. Les voltampérométries cycliques réalisées après dépôt montrent que la surface d'InP est toujours active et le dépôt métallique laisse la lumière atteindre le substrat semiconducteur. La différence de valeur de courant peut provenir de l'augmentation de la surface active provoquée par le dépôt des nanoparticules de platine. Au vu des valeurs de potentiel, il semblerait que la réduction des protons ait lieu directement sur les particules de Pt.

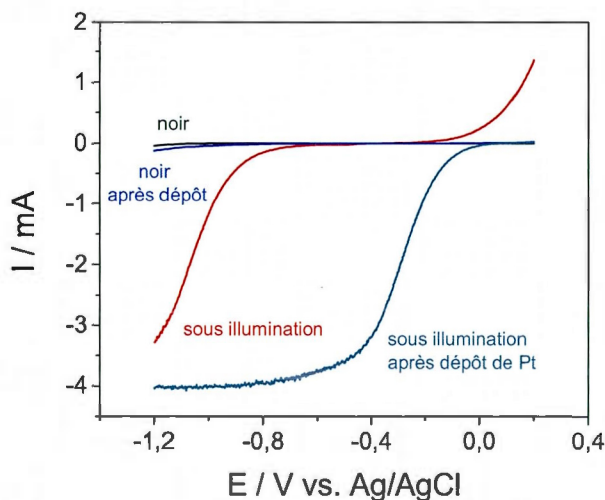


Figure 13 : Voltampérogrammes cycliques sur p-InP dans le noir et sous illumination du p-InP dans une solution de H_2SO_4 0,5 M avant et après dépôt de particules de Pt par voltampérométrie cyclique entre 0 et -0,6 V dans le noir à une vitesse de balayage de 10 mV s^{-1} . Seule la partie cathodique est montrée.

La figure 14 présente les voltampérogrammes cycliques d'une électrode de p-InP avant et après dépôt de particules de cuivre en absence et en présence de CO_2 sous illumination. Sous flux d'azote, le p-InP non modifié la réduction des protons commence à $-0,9 \text{ V vs. Ag/AgCl}$. En présence de CO_2 , une légère vague de réduction est observée entre $-0,9$ et $-1,2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$. Les voltampérométries cycliques réalisées après dépôt montrent que la surface d'InP est toujours active et suggèrent que le dépôt laisse la lumière atteindre le substrat semiconducteur comme pour le cas du Pt. Les branches cathodiques en présence et en absence de CO_2 sont très similaires et présentent un début de photocourant à $-1,3 \text{ V vs. Ag/AgCl}$. Comme précédemment, la surface active est augmentée par le dépôt des nanoparticules de cuivre, entraînant des valeurs de courants plus importantes. En effet, la réduction des protons (ou du CO_2) peut avoir lieu sur le p-InP ou sur les particules. Le potentiel de réduction des protons et du CO_2 commence à un potentiel moins négatif sur l'électrode modifiée.

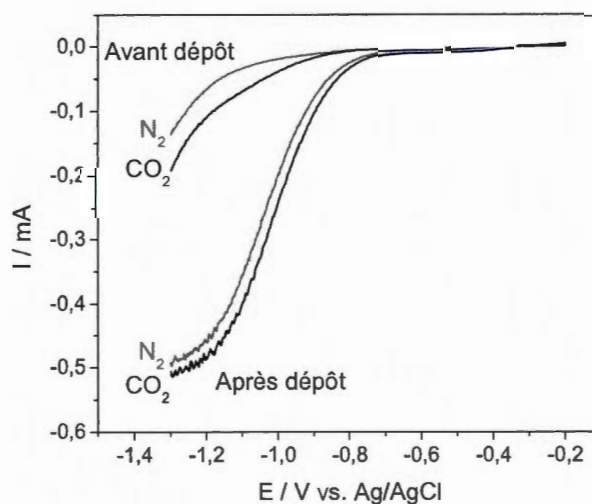


Figure 14 : Voltampérogrammes cycliques sous illumination du p-InP dans une solution de tampon phosphate saturée en N_2 et en CO_2 , avant et après dépôt de particules de Cu sous illumination à $-0,7 \text{ V}$ pendant 5 s. Seule la partie cathodique est montrée.

La figure 15 permet de comparer quatre dépôts. Le premier a été effectué à potentiel constant (5 s sous illumination à $-0,7$ V vs. Ag/AgCl) et les trois autres par dépôts impulsionnels (25 impulsions de potentiel de $0,1$ s à $-0,3$, $-0,7$ et $-1,2$ V vs. Ag/AgCl suivi de 1 s au potentiel de circuit ouvert). Dans tous les cas, dans une solution de tampon phosphate saturé en CO_2 , un décalage vers les potentiels positifs est observé en présence de cuivre. La réduction du CO_2 commence 300 mV plus tôt que sur une électrode non modifiée. Le dépôt à $-1,2$ V semble être le plus efficace pour la réduction du CO_2 .

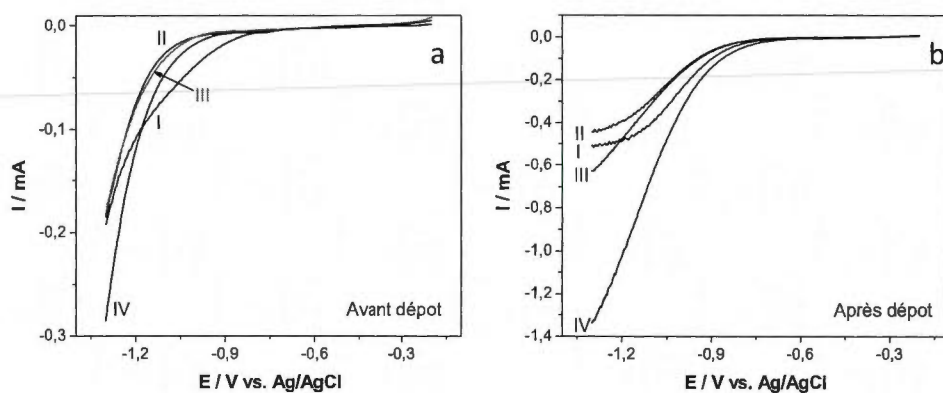


Figure 15 : Voltampérogrammes cycliques sous illumination du p-InP dans une solution de tampon phosphate ($\text{pH}=7$) saturée en CO_2 avant (à gauche) et après dépôt de cuivre (à droite) pour les quatre dépôts à potentiel constant I) 5 s sous illumination à $-0,7$ V vs. Ag/AgCl ; 25 impulsions de potentiel de $0,1$ s suivi d' 1 s à circuit ouvert à II) $-0,3$ V III) $-0,7$ V IV) $-1,2$ V vs. Ag/AgCl. Seule la partie cathodique est montrée.

Courbes de Mott-Schottky. L'utilisation des courbes de Mott-Schottky permet d'obtenir des informations importantes sur le comportement du semiconducteur vis-à-vis de l'électrolyte. Des courbes de Mott-Schottky ont été tracées à partir de mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique dans différents milieux (HClO_4 , H_2SO_4 et NaOH). La figure 16 présente un exemple de courbes obtenues dans deux milieux différents (un milieu acide et un milieu basique). Malheureusement, en raison d'un trop grand manque de reproductibilité des résultats et de leur dispersion, les niveaux d'énergie du semiconducteur n'ont pas pu être déterminés avec un écart acceptable. En effet, il est important de s'assurer de la validité de l'application du modèle de Mott-Schottky en fonction des gammes de potentiel et de fréquence utilisées. Dans notre cas, ce modèle n'a pas pu être exploité. L'origine de ce manque de fiabilité et stabilité est attribuée au matériau lui-même. Le semiconducteur utilisé présente une densité de porteurs de charge trop élevée pour notre application ($\approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). La courbure de bande est contrôlée par le potentiel de bandes plates qui dépend de la concentration en accepteurs dans le semiconducteur de type p. Plus le matériau est dopé, moins la courbure de bande est importante dans le noir. Une forte concentration d'atomes ionisés dans la région de charge d'espace a le désavantage de la rétrécir. La lumière est alors partiellement absorbée dans cette région de charge d'espace, entraînant ainsi la recombinaison des paires électrons-trous générées en dehors de la zone d'appauvrissement de charges. Cette trop faible différence de niveaux d'énergie entre la bande de valence et le niveau de Fermi fait que le matériau tend à s'oxyder spontanément. Le laps de temps entre la préparation de l'échantillon, le montage de la cellule et la mise en route des expériences électrochimiques permet au semiconducteur de s'oxyder avant même que l'expérience électrochimique n'ait commencé. Ce phénomène étant aléatoire, le matériau change d'état d'une expérience à une autre. Les courbes de Mott-Schottky étant très sensibles à l'état de surface, les résultats ne sont plus exploitables. Idéalement, il aurait fallu travailler avec un matériau dont le taux de dopage en Zn soit compris entre 10^{16} et 10^{17} cm^{-3} .

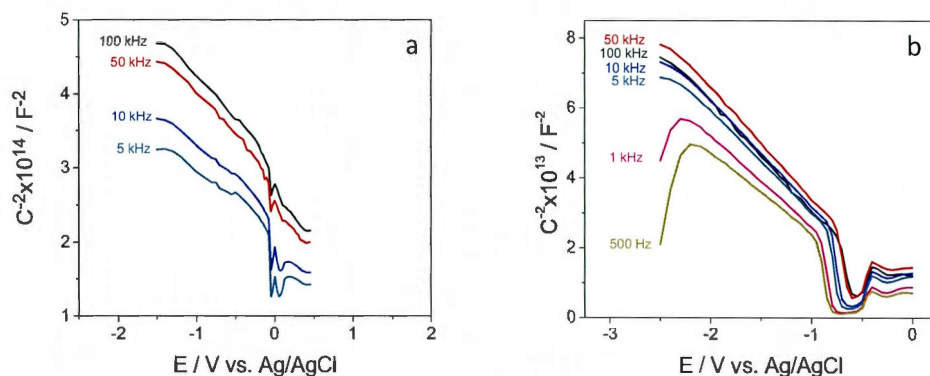


Figure 16 : Courbes de Mott-Schottky pour un échantillon de p-InP dans (a) HClO_4 1 M et (b) NaOH 1 M.

Cyclage en milieu HCl. Au problème d'instabilité du matériau, des phénomènes de photocorrosion et de photodissolution sont apparus lors de son utilisation. Cela a rendu l'utilisation de ce matériau encore plus difficile. Dans la littérature [21, 22, 25-28], afin de pallier à ces problèmes, l'électrode est souvent cyclée avant d'être utilisée afin d'obtenir des résultats reproductibles. En milieu HCl, l'électrode devient passivée (ce qui lui confère une stabilité) mais ses niveaux d'énergie sont abaissés [21]. Une séquence de cyclage a donc été effectuée dans le noir et sous illumination en faisant des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique avant et après chaque expérience en milieu HCl. D'après nos tests en milieu HCl, lors d'un cyclage de 40 cycles sous illumination entre 0 et -1,3 V vs. Ag/AgCl, l'électrode est stabilisée mais est également recouverte d'une couche de couleur grise visible à l'œil nu. D'après la littérature, cette couche pourrait être de l'indium métallique [21]. De plus, si la galette de p-InP est utilisée et ensuite nettoyée puis réutilisée, l'électrode ne présente pas les mêmes valeurs de potentiel de bandes plates entre les différents essais. C'est pourquoi les résultats ne sont pas montrés. De plus, les valeurs de photocourant ont été parfois diminuées de moitié entre le premier et le dernier cycle. Cela s'explique par la formation du film qui couvre la surface et bloque la radiation lumineuse ce qui réduit le photocourant [27]. Les valeurs des potentiels de bandes plates obtenues après

cyclage sont plus faibles que celles de la littérature. Cette étude n'a pas été non plus très concluante et a été abandonnée.

La dernière partie de cette section explique les différents mécanismes qui entrent en jeu et qui rendent le p-InP si instable dans nos conditions opératoires.

Revue de la littérature sur la réactivité du p-InP

La réactivité de l'InP peut s'expliquer par son réseau cristallin. La plupart des matériaux III-V cristallisent dans la structure sphalérite dite "Zinc Blende", légèrement déficiente en Zn. Cette structure, qui s'apparente à celle du diamant, est constituée de deux sous-réseaux cubique face centrée (cfc), l'un d'éléments III et l'autre d'éléments V, décalés l'un par rapport à l'autre du quart de la diagonale principale (cf. figure 17). De ce fait, dans les matériaux III-V, les liaisons atomiques ne sont pas simplement covalentes comme dans le silicium. Elles reposent sur le transfert d'électrons des atomes du groupe V sur ceux du groupe III. Dans le cas du phosphore d'indium, le phosphore possède cinq électrons périphériques et l'indium trois. Dans le cristal, chaque atome de phosphore est entouré de quatre atomes d'indium, et chaque atome d'indium est entouré de quatre atomes de phosphore. Il se produit alors un échange d'électrons, et le cristal se construit avec les ions P^+ et In^- , qui ont tous quatre électrons périphériques. Cette répartition est à l'origine du caractère partiellement ionique et partiellement covalent des liaisons (semiconducteurs polaires), qui sont orientées dans l'espace suivant les axes de symétrie d'un tétraèdre régulier [29]. La terminaison du réseau de l'InP interrompt donc la liaison tétraédrale, laissant sur le plan A (111) une surface d'atomes d'In, liés à trois atomes de P voisins dans le plan en dessous. La liaison restante est disponible pour la chimisorption des composants ambiants. Le métal indium forme un oxyde d'indium hydraté en présence d'eau et d'air. Une fois cette surface nettoyée, elle aurait tendance à réagir avec le milieu ambiant [20].

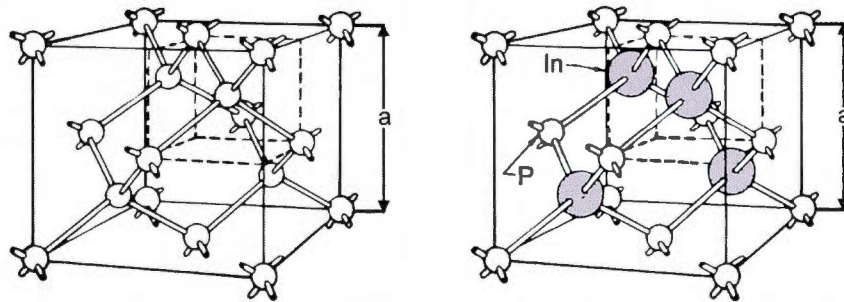


Figure 17 : Structure cristallographique du diamant et de l'InP, reproduit de la référence [29].

Lors de leur étude de l'interface p-InP/VCl₃-VCl₂-HCl, Heller *et al.* [28] ont travaillé avec le substrat de (111) p-InP dopé Zn à $2,4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, qui a été poli avec de la poudre d'alumine puis avec un papier imprégné de dibrome/méthanol à 2%. Une surface noire à faible réflectance a été obtenue en plongeant le substrat dans un mélange HCl-HNO₃-H₂O à 1:2:2. La formation d'une couche très fine d'oxyde sur la surface A (111), constituée uniquement d'atomes In, se produit lorsque le substrat est exposé à l'air ou est mis en présence d'un milieu aqueux. L'oxydation de l'InP et la réduction qui en résulte sont dues à la saturation des liaisons réactives par l'oxygène. Comme la saturation réduit la densité d'états d'interface, ces semiconducteurs sont oxydés uniquement en oxydes stables avec des valeurs de bande interdite élevées. De plus, puisque l'énergie libre de formation des oxydes d'indium et phosphore et les valeurs de bande interdite sont grandes, il est attendu que les niveaux caractéristiques de l'interface de l'InP oxydé soient au-dessus et en dessous de ces niveaux d'énergie, ce qui ne devrait pas limiter ses performances dans les cellules photovoltaïques.

En 1982, Lewerenz *et al.* [20] ont étudié ce même système avec une préparation similaire pour définir les propriétés interfaciales de l'InP comme photocathode en milieu acide. Les données ellipsométriques ont mis en évidence la formation d'un film à l'interface semiconducteur/air. Dans le cas de cette cellule électrochimique, une couche d'oxyde de

l'ordre de 4 à 10 Å est maintenue afin de permettre le transfert de charge à travers l'interface par effet tunnel. L'oxydation de la surface déplace les états de surface dans la bande interdite ce qui accroît la différence d'énergie entre les états voisins et réduit les sections efficaces pour la recombinaison des paires électrons-trous.

En 1988, Goroschov et Stoicoviciu [27] ont considéré la photoréduction de l'eau et la production d'hydrogène sur le p-InP orienté (100) en milieu H_2SO_4 0,5 M et HClO_4 1 M. Lors du cyclage de l'électrode, les valeurs du photocourant cathodique diminuent à cause de la formation d'un film blanc d'indium métallique qui se produit en compétition avec l'évolution de l'hydrogène. La présence d'indium métallique explique la diminution de courant observée lors du cyclage cathodique de l'électrode (cf. figure 18). Au fur et à mesure que le film se forme, il couvre la surface et bloque la radiation lumineuse ce qui réduit le photocourant. Une simple polarisation de l'électrode à des potentiels plus positifs produit une dissolution de l'indium et permet d'atteindre à nouveau des valeurs de courant élevés. Il faut également noter que l'indium a tendance à se dissoudre en milieu acide et que son taux de dissolution augmente en présence d'oxygène.

En 2002, Schulte et Lewerenz [21] ont travaillé sur les modifications photoélectrochimiques de l'InP en milieu acide (H_2SO_4 et HCl). La formation de PH_3 lors du dégagement d'hydrogène a permis de mettre en évidence une décomposition cathodique. En milieu H_2SO_4 , cette réaction s'accompagne de la formation de l'indium métallique à la surface de l'InP comme l'a souligné Goroschov [27]. En milieu HCl , cela n'a pas lieu et peut s'expliquer par la formation d'une couche de passivation. Avant chacune de leur mesure, la face In de l'InP (111), polie avec 0,25 μm , est attaquée avec une solution de $\text{Br}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ à 0,05% puis rincée avec de l'eau ultrapure et séchée sous courant d'azote. Les électrodes ont été caractérisées avant et après cyclage entre 0,4 V et -0,8 V vs. ECS. Après le cyclage, en regardant juste les échantillons, deux comportements sont notés. Dans HCl , la surface reste brillante alors que dans H_2SO_4 elle paraît rugueuse et matte. La figure 18 présente les différents cycles.

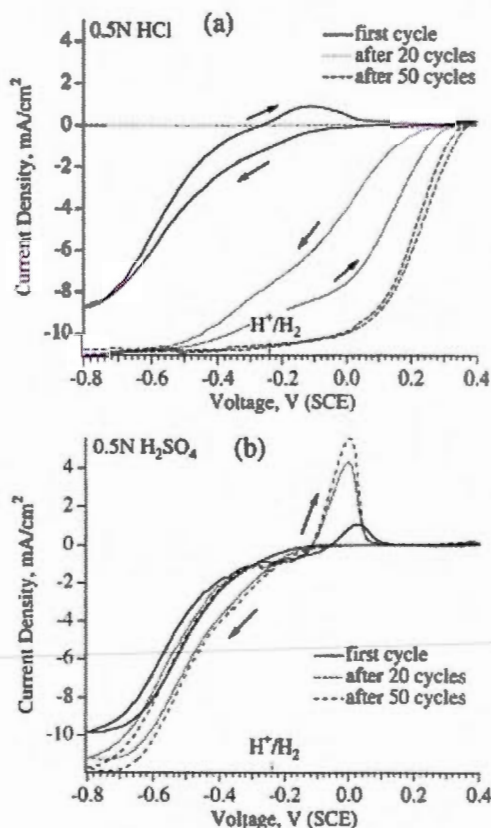
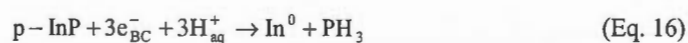
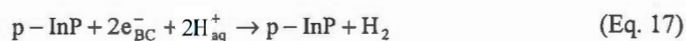


Figure 18 : Voltampérogrammes cycliques sous illumination (a) 0,5 M HCl et (b) 0,5 M H₂SO₄ pour différents cycles, vitesse de balayage = 50 mV s⁻¹, reproduit de la référence [21].

Les voltampérogrammes cycliques indiquent une réaction photocathodique vers -0,6 V vs. ECS. Cette décomposition s'accroît avec le cyclage mais sature à 40 cycles. Elle résulte de la réduction des atomes In à la surface qui est due à l'excès d'électrons de la bande de conduction générés par la lumière. L'équation est la suivante :



Lorsque le potentiel cathodique augmente ($< -0,6\text{V}$), la réduction des protons devient également possible :



De l'anodisation à la situation de bandes plates, la concentration de trous augmente permettant ainsi l'oxydation de l'In suivi de sa dissolution :

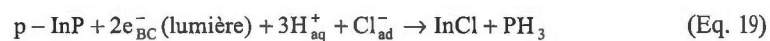


Sur la face A de l'InP (111), le processus semble irréversible comme le montre la valeur du pic anodique à 0,05 V sur la figure 18. En milieu HCl, le courant anodique observé à -0,15 V vs. ECS au début du cyclage indique un processus de décomposition (cf. figure 18). Cependant, la décroissance et la disparition de ce pic suggèrent un phénomène de passivation.

Les courbes de Mott-Schottky montrent une influence des conditions opératoires sur les niveaux énergétiques à l'interface électrolytique. Le potentiel de bandes plates varie avant et après cyclage dans les différents milieux. La différence de comportement révèle une interaction spécifique avec la surface de l'ion Cl^- qui participe à la formation d'un film passivant, contrairement au SO_4^{2-} qui ne réagit pas. La couche passivante d'une épaisseur de 5 à 7 Å, formée lors de la polarisation cyclique en milieu HCl, a deux effets. D'une part, elle bloque successivement le transport des ions de la réaction d'oxydation de corrosion dans une direction et d'autre part elle permet un transfert de charge efficace dans la solution des porteurs de charges minoritaires générés par la lumière. La surface d'InP est protégée de façon photocathodique contre la corrosion anodique. Cela n'est pas le cas en milieu acide sulfurique.

Des analyses XPS et de spectroscopie des photoélectrons ultraviolets (UPS pour Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy en anglais) [22] permettent de présenter des mécanismes pour la dissolution et la stabilisation ainsi qu'un diagramme des bandes d'énergie (cf. figure 19) qui explique le processus de corrosion dans H_2SO_4 et le phénomène de passivation dans HCl. En milieu H_2SO_4 , on retrouve les équations 16 et 18 qui traduisent une décomposition continue de l'InP par la formation et la dissolution successive de l'indium

métallique expliquées précédemment. Pour le processus de photoréduction en milieu HCl à -0,8 V vs. ECS, la réaction suivante est proposée :



Les atomes d'indium à la surface sont réduits en deux temps en présence des ions Cl^- adsorbés. Après un conditionnement à 0,2 V, une partie de l'InCl formé est oxydée selon :



D'un point de vue énergétique, les niveaux ont été abaissés, ce qui peut poser certain problème notamment pour la réduction spontanée du CO_2 par exemple.

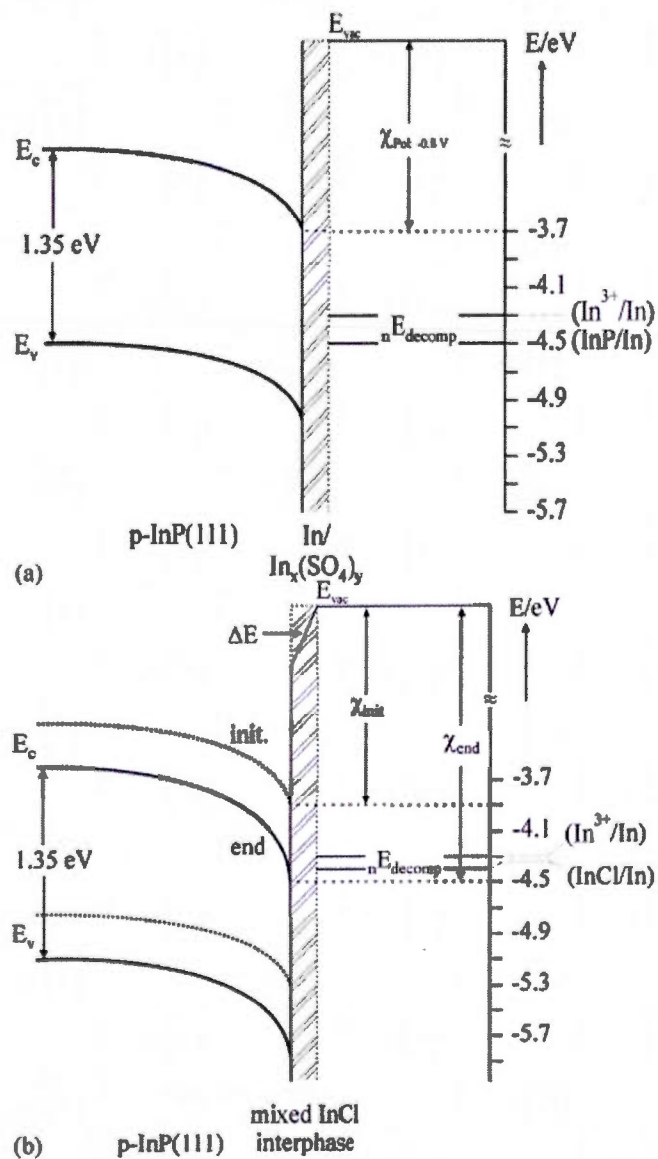


Figure 19 : Schéma énergétique de la jonction p -InP/film/electrolyte dans différents électrolytes support, déduit des mesures UPS incluant les niveaux d'énergie de décomposition pour (a) le milieu acide sulfurique (b) le milieu acide chlorhydrique avant et après le cyclage d'optimisation, reproduit de la référence [22].

Schefold [30] s'est intéressé à la caractérisation du contact p-InP-In/électrolyte formé par la corrosion cathodique du semiconducteur donnée par l'équation 16 en milieu H_2SO_4 1 M. La formation d'indium métallique à la surface souhaite être utilisée pour obtenir une barrière de Schottky de grande qualité sans avoir une couche d'oxyde comme intermédiaire, à l'image des barrières obtenues par des techniques de déposition sous ultravide. La formation de l'In, après une polarisation à -1,3 V vs. ECS pendant quelques minutes, se traduit par un pic anodique. Une baisse de la valeur de saturation du photocourant i_{ph} est notée sous illumination, ce qui conforte l'hypothèse de la formation de l'In à la surface du semiconducteur. Après la formation de l'In, le potentiel de bandes plates issu des courbes de Mott-Schottky, est décalé de 200 mV vers les valeurs négatives. Lors des mesures d'impédance électrochimique, la valeur de potentiel de -0,3 V ne doit pas être dépassée sous peine d'oxyder l'indium. En circuit ouvert, le potentiel de la couche d'In est défini par le potentiel mixte de la réduction des H^+ et de l'oxydation de l'In avec $E^\circ_{\text{In}^+/ \text{In}} = -0,38 \text{ V}$ et $E^\circ_{\text{In}^{3+}/ \text{In}} = -0,59 \text{ V}$ vs. ECS. Un diagramme énergétique après la formation de l'In est présenté à la figure 20.

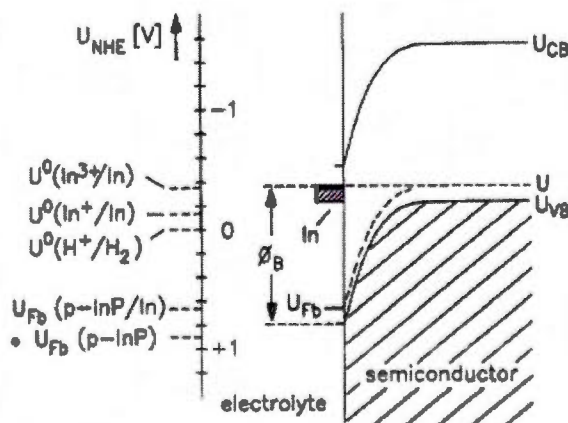


Figure 20 : Diagramme approximatif des bandes énergétiques du contact pInP-In/électrolyte contact à pH = 0 (dans le noir). $U_{BP}(p\text{-InP})$ correspond à la valeur du potentiel de bandes plates avant la formation de l'In, reproduit de la référence [30].

Bogdanoff *et al.* [25] ont étudié la photocorrosion du p-InP orienté (111) par spectroscopie de masse couplée à un système électrochimique (DEMS pour Differential Electrochemical Mass Spectroscopy en anglais) dans l'obscurité et sous illumination lors de cyclage cathodique dans H_2SO_4 0,5 M. L'évolution de l'hydrogène et la photocorrosion ont été observées simultanément grâce au signal du spectre de masse de la phosphine (PH_3). Dans le noir, ce phénomène de corrosion est détecté à partir de -0,6 V vs. ECS. Pour réduire la réactivité de cette couche à l'évolution de l'hydrogène dans le noir, une polarisation cathodique est réalisée, créant ainsi une augmentation de la production d'hydrogène. Ainsi avant chaque expérience, les électrodes sont traitées dans le noir jusqu'à atteindre un comportement stable au niveau des valeurs des courants et des signaux du spectre de masse. Feng et Cotton [26] ont utilisé cette même technique pour stabiliser la surface de leur électrode. Sous illumination, la génération de phosphine et d'hydrogène a lieu dès 0 V vs. ECS. La figure 21 montre des images MEB (avant et après une polarisation cathodique à -0,6 V vs. ESH (Électrode Standard à Hydrogène) sous illumination. Il apparaît que l'électrode présente une structure granulaire après cette forte photocorrosion. L'analyse dispersive en énergie de fluorescence des rayons X (EDAX pour Energy Dispersive Analysis of X-ray fluorescence en anglais) montre que la surface corrodée présente un enrichissement en indium en comparaison aux électrodes non traitées (cf. figure 22). Derrière la phosphine gazeuse, de l'indium métallique est généré et s'accumule sous forme de grains de plusieurs μm de diamètre à la surface de l'électrode.

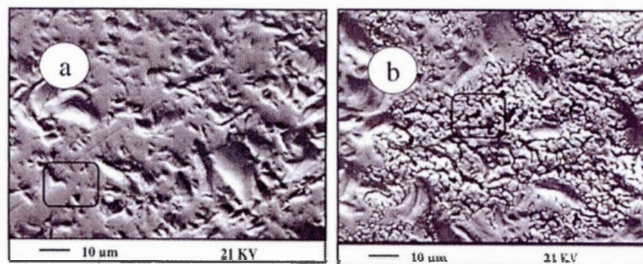


Figure 21 : Clichés MEB d'une électrode de p-InP avant (a) et après (b) la photocorrosion. La corrosion a été réalisée à un potentiel de $-0,6$ V vs. ESH dans une solution de H_2SO_4 0,5 M (purgée à l'azote) sous illumination avec une lumière blanche, la charge qui est passée est de 7 C cm^{-2} , la surface entourée correspond à la figure suivante, reproduit de la référence [25].

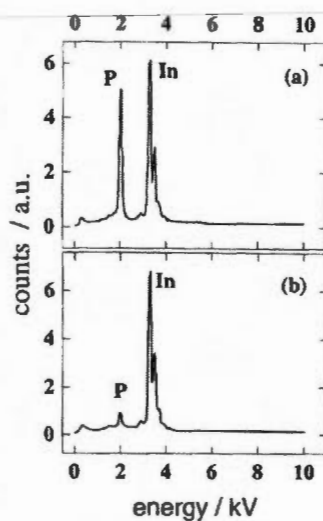


Figure 22 : Mesures EDAX sur une électrode de p-InP avant (a) et après (b) photocorrosion. L'électrode est la même que celle dont les clichés MEB ont été présentés sur la figure précédente et le spectre correspond aux aires marquées, reproduit de la référence [25].

Lors du cyclage cathodique dans l'obscurité, l'augmentation du courant et de la quantité d'hydrogène formée avec le nombre de cycles peut s'expliquer par l'élimination de la couche d'oxyde partielle à la surface de l'électrode. À cause d'un potentiel cathodique élevé, les bandes sont suffisamment courbées pour que le niveau de Fermi atteigne la bande de conduction et que les électrons (porteurs minoritaires) soient présents à l'interface électrode/électrolyte. Ces électrons peuvent réduire les In^{3+} à la surface du p-InP en indium métallique qui couvre quasiment toute la surface. Le P^{3-} restant devient alors protoné et se dissout dans l'électrolyte car le pK_a de $\text{PH}_3 \rightarrow \text{PH}_2^- + \text{H}^+$ est d'environ de 12. L'évolution de l'hydrogène a lieu sur les sites métalliques de l'In à l'interface électrolyte/p-InP. Ce mécanisme peut expliquer les mesures dans le noir où le courant et l'évolution de l'hydrogène augmentent pendant le premier cycle alors que la corrosion est faible. Il semblerait qu'un premier film In_2O_3 soit formé qui, inactif pour la catalyse de l'évolution de l'hydrogène, soit graduellement réduit en indium métallique par polarisation cathodique. Le taux de production d'hydrogène augmente car la quantité d'indium métallique augmente. La corrosion en PH_3 se produit simultanément sur les sites libres du p-InP, entre les îlots de métal comme le montre la figure 23. Sous illumination, les porteurs minoritaires présents dans la bande de conduction sont entraînés à l'interface à cause de la courbure de bandes sous polarisation cathodique. La surface évolue pendant la polarisation cathodique avec la formation de pores en profondeur. La surface active de l'électrode augmente et le taux de formation de PH_3 aussi. Le caractère fortement basique de P^{3-} et sa protonation augmente considérablement le pH à l'intérieur des pores et a pour conséquence de supprimer la formation de l'hydrogène par rapport au processus de corrosion. Comme le montrent les figures 23 b et c, la formation de l'hydrogène a lieu sur les grains d'indium qui sont en contact avec le substrat et l'électrolyte. Cependant, comme cette portion de surface change peu pendant les expériences, la production d'hydrogène reste constante.

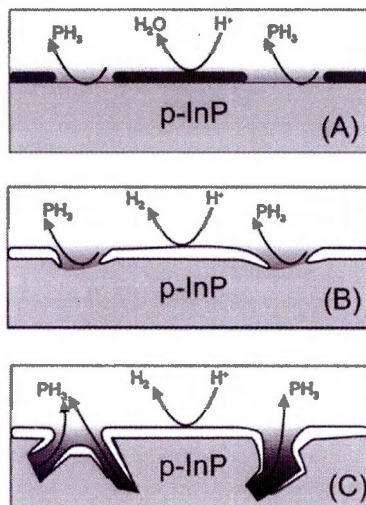
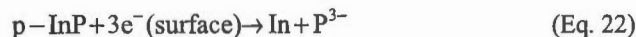


Figure 23 : Dessin schématique de la surface de l'InP pendant le processus de corrosion cathodique. (A) Retrait de la couche d'oxyde d'In (en trait gris foncé) (B) Photocorrosion et formation d'un film métallique d'indium (trait blanc) (C) Formation de pores en profondeur à la surface de l'électrode à cause de la photocorrosion, reproduit de la référence [25].

En 1991, Kohl *et al.* [31] ont étudié le décapage photoélectrochimique du (111) p-InP. La photocorrosion de l'InP entraînant une dégradation de la surface pour la photoréduction des protons, ils souhaitaient la régénérer pour produire de l'hydrogène. Les semiconducteurs III-V peuvent être décomposés comme des porteurs de charge minoritaires photogénérés à l'interface semiconducteur-électrolyte. L'absence d'électrons dans les orbitales liantes (*i.e.* trous dans la bande de valence) ou la présence d'électrons dans l'orbitale anti-liante (*i.e.* électrons dans la bande de conduction) fragilise la liaison chimique et la rend susceptible de subir une attaque nucléophile ou électrophile par des espèces en solution [32]. Le mécanisme proposé pour la décomposition photoélectrochimique du p-InP en milieu acide est identique à celui du p-GaAs et se rapproche de celui proposé par Schulte et Lewerenz [21]. Il est résumé dans les équations suivantes :





Lorsque le semiconducteur est polarisé, les électrons photogénérés de la bande de conduction sont entraînés à l'interface semiconducteur-solution pendant que les trous migrent dans le volume du semiconducteur (Eq. 21). Les électrons photogénérés déstabilisent le p-InP à la surface (Eq. 22) et une attaque électrophile a lieu. Les produits de réduction sont alors solubilisés (Eq. 23). Le processus de décapage est ensuite complété par un saut de potentiel où les trous sont disponibles pour l'interface semiconducteur-solution et que l'indium métallique de la surface est oxydé (Eq. 24).



La dissolution de l'indium (Eq. 24) est en compétition avec l'oxydation directe du réseau du semiconducteur (Eq. 25) :



En solution acide, pour des pHs inférieurs à 3, l' In^{3+} est prédominant. D'après le diagramme de Pourbaix [33], à pH plus élevé, l' In^{3+} se retrouve sous forme oxydée. Pour les courbes de Mott-Schottky, la variation avec le pH est d'environ 54 mV/pH, ce qui est proche de la valeur attendue. Par contre, le potentiel de bande plate V_{BP} dans HCl ou H_2SO_4 0,5 M est de $0,75 \pm 0,05$ V vs. ECS. Ces résultats ne sont pas en accord avec Schulte et Lewerenz [21] qui donnent des valeurs plus basses pour les milieux HCl et H_2SO_4 .

Le cyclage dans le noir, à partir de 0 V vs. ECS et en direction des potentiels négatifs puis positifs, montre que le courant d'oxydation de la surface (111) est plus fort que pour celle (100). Ce courant (vers 0,2 V vs. ECS) correspond à l'oxydation et à la dissolution du semiconducteur via les trous générés thermiquement (Eq. 25). La réaction est directement proportionnelle à la concentration en trous à la surface du semiconducteur. Les courbes de Mott-Schottky et les courbes intensité/potentiel (I/V) montrent que, bien qu'une région de

déplétion se forme dans le semiconducteur à des potentiels positifs de V_{BP} , les porteurs photogénérés ne réduisent pas les protons en solution jusqu'à un potentiel au moins 1 V plus négatif que V_{BP} . En effet, la photoréduction de surface (Eq. 22) est responsable de la surtension pour la réduction des protons. La dépendance du potentiel de la photoréduction de la surface (Eq. 22) est intéressante car les réactions de surface peuvent jouer un rôle dominant dans les autres réactions de transfert d'électrons qui se produisent à la surface. Toutefois, la surface et la nature de la double-couche sont modifiées pendant les mesures de Mott-Schottky. Les informations qui en découlent sont donc relativement limitées.

Conclusion

La chimie et la photoélectrochimie des semiconducteurs sont des phénomènes très complexes. Au cours de mon étude, il ne m'a pas été possible de m'affranchir de tous les problèmes rencontrés, notamment de l'instabilité du p-InP. C'est pourquoi les résultats présentés dans cette section restent des tests préliminaires. Les études sur le p-GaP réalisées également au laboratoire n'ont pas non plus données les résultats escomptés. Il semblerait qu'il faille se tourner vers des matériaux plus stables et avec des propriétés plus adaptées à nos conditions opératoires comme le TiO_2 par exemple.

Références

- [1] S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley and Sons, New York, 1981.
- [2] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods fundamentals and applications*, Wiley, New York 1980.
- [3] M.S. Wrighton, Photoelectrochemical conversion of optical energy to electricity and fuels, *Accounts of Chemical Research* 12 (1979) 303-10.
- [4] M.S. Wrighton, Catalyzed reactions at illuminated semiconductor interfaces, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 2 (1984) 795-801.
- [5] B. Marsan, Cellules photovoltaïques électrochimiques à électrolyte polymère de configuration n-CdSe||POE modifié-M2S/xS||ITO Thèse de doctorat, INRS-Énergie, Université du Québec, Varennes, 1988.
- [6] M. Gattrell, N. Gupta, A. Co, A review of the aqueous electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons at copper, *J. Electroanal. Chem.* 594 (2006) 1-19.
- [7] I. Taniguchi, Electrochemical and Photoelectrochemical Reduction of Carbon Dioxide, in: R.E.W. J. O'M. Bockris, B.E Conway (Ed) *Modern Aspects of Electrochemistry*, Plenum Press, New York, NY, 1989, pp. 327-400.
- [8] E.E. Benson, C.P. Kubiak, A.J. Sathrum, J.M. Smieja, Electrocatalytic and homogeneous approaches to conversion of CO₂ to liquid fuels, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 89-99.
- [9] B.P. Sullivan, B.M. R., O.T.T. R., C.M. Bolinger, E. Megehee, H. Thorp, M.T. J., *Electrocatalytic Carbon Dioxide Reduction, Catalytic Activation of Carbon Dioxide*, American Chemical Society, Washington, DC, 1988, pp. 52-90.
- [10] M. Halmann, Photoelectrochemical reduction of aqueous carbon dioxide on p-type gallium phosphide in liquid junction solar cells, *Nature* 275 (1978) 115-6.
- [11] E.E. Barton, D.M. Rampulla, A.B. Bocarsly, Selective solar-driven reduction of CO₂ to methanol using a catalyzed p-GaP based photoelectrochemical cell, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 6342-4.
- [12] S.C. Roy, O.K. Varghese, M. Paulose, C.A. Grimes, Toward solar fuels: Photocatalytic conversion of carbon dioxide to hydrocarbons, *ACS Nano* 4 (2010) 1259-78.

- [13] R. Hinogami, Y. Nakamura, S. Yae, Y. Nakato, An approach to ideal semiconductor electrodes for efficient photoelectrochemical reduction of carbon dioxide by modification with small metal particles, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 974-80.
- [14] T. Cottineau, M. Morin, D. Belanger, Modification of p-type Silicon for the Photoelectrochemical Reduction of CO₂, *ECS Transactions* 19 (2009) 1-7.
- [15] S. Kaneco, Y. Ueno, H. Katsumata, T. Suzuki, K. Ohta, Photoelectrochemical reduction of CO₂ at p-InP electrode in copper particle-suspended methanol, *Chem. Eng. J.* 148 (2009) 57-62.
- [16] D.A. Tryk, A. Fujishima, Electrochemists Enlisted in War, *Electrochemical Society Interface* 10 (2001) 32-6.
- [17] N.R. de Tacconi, W. Chanmanee, B.H. Dennis, F.M. MacDonnell, D.J. Boston, K. Rajeshwar, Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide Using Pt/C-TiO₂ Nanocomposite Cathode, *Electrochem. Solid State Lett.* 15 (2012) B5-B8.
- [18] N. Chandra, B.L. Wheeler, A.J. Bard, Semiconductor electrodes. 59. Photocurrent efficiencies at p-InP electrodes in aqueous solutions, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 5037-40.
- [19] G. Cooper, J.A. Turner, B.A. Parkinson, A.J. Nozik, Hot carrier injection of photogenerated electrons at indium phosphide-electrolyte interfaces, *J. Appl. Phys.* 54 (1983) 6463-73.
- [20] H.J. Lewerenz, D.E. Aspnes, B. Miller, D.L. Malm, A. Heller, Semiconductor interface characterization in photoelectrochemical solar cells: The p-InP (111)A face, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3325-9.
- [21] K.H. Schulte, H.J. Lewerenz, Combined photoelectrochemical conditioning and photoelectron spectroscopy analysis of InP photocathodes. I. The modification procedure, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 2633-8.
- [22] H.J. Lewerenz, K.H. Schulte, Combined photoelectrochemical conditioning and surface analysis of InP photocathodes: II. Photoelectron spectroscopy, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 2639-51.
- [23] A.M. Gonçalves, C. Mathieu, M. Herlem, A. Etcheberry, Oxygen reduction mechanisms at p-InP and p-GaAs electrodes in liquid ammonia in neutral buffered medium and acidic media, *J. Electroanal. Chem.* 462 (1999) 88-96.

- [24] E. Estephan, M. Saab, C. Larroque, M. Martin, F. Olsson, S. Lourdudoss, C. Gergely, Peptides for functionalization of InP semiconductors, *Journal of Colloid and Interface Science* 337 (2009) 358-63.
- [25] P. Bogdanoff, P. Friebe, N. Alonso-Vante, A new inlet system for differential electrochemical mass spectroscopy applied to the photocorrosion of p-InP(111) single crystals, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 576-82.
- [26] Q. Feng, T.M. Cotton, Study Of Charge Transfer At An Illuminated p-Inp Electrode In Aqueous Solution, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 591-8.
- [27] O. Gorochov, L. Stoicoviciu, Remarks On The Hydrogen Photoevolution At p-Inp And Metallized p-Inp Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 1159-61.
- [28] A. Heller, B. Miller, H.J. Lewerenz, K.J. Bachmann, An efficient photocathode for semiconductor liquid junction cells: 9.4% solar conversion efficiency with P-InP/VC13-VC12-HCl/C, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6555-6.
- [29] Polytech Lille, <http://www.polytech-lille.fr/cours-transistor-effet-champ/hemt/Hemtc1b1.htm>, (consulté le 4 septembre 2012).
- [30] J. Schefold, An in situ characterization of the p-InP-in/electrolyte contact formed by cathodic corrosion of the semiconductor, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 8692-4.
- [31] P.A. Kohl, D.B. Harris, J. Winnick, Photoelectrochemical etching of (100) and (111) p-InP, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 608-14.
- [32] H. Gerischer, W. Mindt, The mechanisms of the decomposition of semiconductors by electrochemical oxidation and reduction, *Electrochim. Acta* 13 (1968) 1329-41.
- [33] M. Pourbaix, Atlas d'équilibres électrochimiques, Gauthier-Villars Paris, Paris, 1963.

CHAPITRE VII

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'objectif principal de cette thèse était de synthétiser et caractériser des électrocatalyseurs pour la réduction du CO_2 . Pour que ces électrocatalyseurs soient compétitifs, il est nécessaire que la réaction de réduction soit d'une part, la plus efficace possible, et d'autre part, sélective pour la transformation du dioxyde de carbone en produits à valeur ajoutée. À cet effet, notre attention s'est portée sur des composés à base de pyridine car la littérature a montré que sur des électrodes de platine, de palladium ou de p-GaP, le CO_2 est réduit en méthanol en présence de pyridine en solution. Deux approches ont été évaluées afin d'améliorer leur performance. D'une part, augmenter les propriétés intrinsèques de la pyridine en lui ajoutant des fonctions amines pour qu'elle puisse interagir avec le CO_2 et méthyliser l'azote de son cycle aromatique pour mieux comprendre son rôle dans le système étudié. D'autre part, immobiliser la pyridine à la surface de l'électrode afin de maximiser le transfert d'électrons entre le catalyseur et le CO_2 et, de ce fait, de s'affranchir également de l'ajout de pyridine dans la solution lors la réduction du CO_2 . Ce qui revient à développer un nouvel électrocatalyseur composé de l'électrode sur laquelle la pyridine est immobilisée.

Dans un premier temps, le platine a été utilisé afin d'étudier l'influence de la substitution de la pyridine avec un groupement amine car le mécanisme de réduction du CO_2 en présence de pyridine est connu sur cette électrode. De plus, le couple rédox ion pyridinium/radical pyridinium a un comportement réversible sur ce substrat. La substitution de la fonction amine sur la pyridine a permis d'améliorer les valeurs de courant cathodique en présence de CO_2 . Une des particularités du mécanisme proposé sur le platine est que l'effet catalytique de la pyridine sur la réduction du CO_2 disparaît lorsque l'azote de son cycle aromatique est bloqué, avec groupement méthyle par exemple. Or, sur une électrode de

carbone vitreux, c'est l'ion N-méthyle-3-aminopyridinium qui a montré les meilleurs résultats. De plus, la réduction de l'ion pyridinium et de ses dérivés présente un comportement irréversible sur le carbone vitreux. Le mécanisme est donc différent pour la réduction de la pyridine N-alkylé d'une part et pour les interactions avec le CO_2 d'autre part. Cette différence est reliée à la surface et à son affinité plus ou moins forte avec les protons. Les résultats obtenus suggèrent que des carbènes à base de pyridine interviennent dans le mécanisme de réduction de la pyridine et du CO_2 sur le carbone vitreux. Les analyses UV-visible couplées avec une électrolyse ont montré une perte de 20% de la pyridine sur 6 h en présence et en absence de CO_2 sur le carbone vitreux. Malheureusement, les analyses des produits de réaction réalisées jusqu'à ce jour par spectrométrie de masse et spectroscopie UV-visible n'ont pas permis d'identifier les produits (de dégradation ou à valeur ajoutée). Il serait intéressant de faire des électrolyses prolongées afin d'obtenir une concentration suffisante des produits de réaction et/ou de les réaliser dans du D_2O avec et sans $^{13}\text{CO}_2$ pour se servir de la RMN comme méthode d'identification.

Dans cette thèse, les électrocatalyseurs (électrode + pyridine) ont été élaborés par synthèse chimique pour certains dérivés de la pyridine et électrogreffage par oxydation et par réduction de dérivés de la pyridine. Pour chacune des études, il a été nécessaire d'adapter les conditions opératoires afin d'obtenir les électrodes souhaitées pour étudier la réaction de réduction du dioxyde de carbone. La méthode de l'oxydation des amines a été choisie comme l'une des deux techniques d'immobilisation de la pyridine. La pyridine a été greffée avec succès sur le carbone vitreux et sur le platine en solution aqueuse. Les analyses XPS ont permis de confirmer la présence d'azote dans la couche greffée avec pourcentage atomique de 20%. Cependant, alors que l'activité électrochimique de la pyridine immobilisée a été décelée sur l'électrode de carbone vitreux, aucun signal n'est apparu pour l'électrode de platine. Sur le carbone, l'insertion du lien C-NH-C entraîne peut-être une certaine résistivité entre l'électrode et le cycle aromatique lors du transfert d'électron. Une façon de s'affranchir de ce lien NH et d'obtenir que la liaison C-C est d'utiliser la méthode de la réduction électrochimique des sels de diazonium.

Notre étude sur la formation et la stabilité du cation 3-diazopyridinium formé *in situ* a permis de mettre en évidence une cinétique de formation

très rapide accompagnée d'une décomposition en 3-hydroxypyridine en solution acide. Il a été démontré que cette hydrolyse du cation diazonium pouvait diminuer l'efficacité du greffage lors de la réduction électrochimique des sels de 3-diazopyridinium. Le temps de diazotation lors de l'électrogreffage est donc un paramètre important qu'il ne faut pas négliger. De plus, il a été démontré que lorsque l'agent de diazotation (le nitrite de sodium dans notre cas) était introduit en excès, une compétition entre la réduction du cation 3-diazopyridinium et celle des nitrites avait lieu lors de l'électrogreffage et diminuait aussi l'efficacité de l'immobilisation de la pyridine. Il a été montré qu'il était possible de contrôler les propriétés bloquantes de la couche greffée en variant les paramètres comme la concentration en 3-aminopyridine ou le temps et le potentiel appliqué lors de la réduction du sel de diazonium correspondant. Le pK_a apparent de la pyridine immobilisée par cette méthode a été estimé à 5. Cette valeur est très proche de celle du couple pyridine/pyridinium en solution (5,25). Cela a permis de tester et de comparer les systèmes d'électrodes fonctionnalisées par de la pyridine et ceux avec des molécules à base de pyridine en solution dans des conditions d'électrolytes et de pH identiques en absence et en présence de CO_2 . La forme protonée de la pyridine immobilisée est électroactive mais dès qu'elle est réduite, elle ne peut pas être régénérée. Il a été difficile de conclure sur la différence de comportement en présence et en absence de CO_2 car l'électrode a dû être refunctionalisée entre chaque expérience et que les changements observés au niveau des courants mesurés n'étaient pas assez significatifs. Une façon de s'affranchir de cet inconvénient serait de trouver un moyen efficace de régénérer l'ion pyridinium. L'oxydation n'ayant pas donné les résultats attendus, il serait intéressant de se tourner vers une fonctionnalisation multiple avec des espaceurs et/ou des molécules capables de régénérer cet ion par un échange d'électron ou de proton. Il serait également intéressant de travailler avec des molécules ayant plusieurs cycles aromatiques comme les bipyridines par exemple. Cette étude permet toutefois de confirmer certaines observations, à savoir que la surface joue un rôle primordial dans la réaction de réduction de la pyridine et les interactions qui en découlent pour la réduction du CO_2 nécessitent des conditions très particulières (ex. orientation de la molécule par rapport au substrat, pH, potentiel, forme protonée, pas de compétition avec la réduction des protons et électrolyte).

Pour vraiment réduire globalement le CO_2 , il faut utiliser de l'énergie provenant de sources renouvelables (ou ne générant peu ou idéalement pas de gaz à effet de serre) comme l'hydroélectricité, le nucléaire, l'éolienne la géothermie et le solaire. L'utilisation de l'énergie hydroélectrique au Québec a motivé notre choix de nous concentrer sur la réduction électrochimique dans un premier temps. Cependant, dans l'optique de réduire le CO_2 avec un impact sur l'environnement le plus faible possible, l'utilisation de l'énergie solaire et de matériau de type semiconducteur a été envisagée. Le semiconducteur de type p qui a été retenu pour notre étude est le p-InP. Afin d'améliorer ses performances pour la réduction des protons et du CO_2 , des particules métalliques ont été déposées à sa surface. Les principales difficultés sont de modifier le matériau avec un revêtement qui soit le plus transparent possible pour que la lumière continue d'exciter le semiconducteur et que ses niveaux d'énergie permettent que la réduction soit la plus spontanée possible. La méthode d'électrodéposition choisie s'est révélée efficace puisqu'elle a permis de modifier la surface avec succès. Les modifications de surface réalisées à partir de particules de Pt et Cu sur le p-InP ont montré un effet positif sur la réduction des protons et du CO_2 , respectivement. Cependant, la trop forte réactivité du p-InP ne nous a pas permis de tester la pyridine comme électrocatalyseur pour la photoréduction du CO_2 . En effet, des problèmes d'oxydation, de photocorrosion et de photodissolution ont été rencontrés et n'ont pu malheureusement être contournés. Une parade aurait été de travailler avec un matériau moins dopé pour s'affranchir de son oxydation spontané. Toutefois, la chimie et la photoélectrochimie de ce type semiconducteur impliquant des phénomènes extrêmement complexes, il semblerait qu'il faille plutôt se diriger vers un matériau plus stable dont les propriétés sont plus adaptées à nos attentes tel que le TiO_2 .

À l'heure actuelle, les matériaux utilisés dans cette thèse n'ont pas montré de performances suffisamment bonnes pour une application industrielle. L'étude de ces différents types matériaux (carbone, métal, semiconducteur, molécules organiques et particules métalliques) est néanmoins très importante car elle permet de comprendre les mécanismes de réduction de la pyridine et/ou du CO_2 sur différents substrats et que les conditions qu'elle requiert pour être réalisée de façon efficace.

BIBLIOGRAPHIE

- Abiman, P., A. Crossley, G. G. Wildgoose, J. H. Jones et R. G. Compton. 2007. «Investigating the thermodynamic causes behind the anomalously large shifts in pKa values of benzoic acid-modified graphite and glassy carbon surfaces». *Langmuir*, vol. 23, no 14, p. 7847-7852. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-34547195284&partnerID=40&md5=404daabc88b13c50c33d18d4868e5692>>.
- Actis, P., G. Caulliez, G. Shul, M. Opallo, M. Mermoux, B. Marcus, R. Boukherroub et S. Szunerits. 2008. «Functionalization of glassy carbon with diazonium salts in ionic liquids». *Langmuir*, vol. 24, no 12, p. 6327-6333. En ligne. <<http://www.scopus.com/scopus/inward/record.url?eid=2-s2.0-46949109517&partnerID=40>>.
- Adenier, A., M. C. Bernard, M. M. Chehimi, E. Cabet-Deliry, B. Desbat, O. Fagebaume, J. Pinson et F. Podvorica. 2001. «Covalent modification of iron surfaces by electrochemical reduction of aryldiazonium salts». *J. AM. CHEM. SOC.*, vol. 123, no 19, p. 4541-4549. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0034817262&partnerID=40&md5=cbfce987b2e18346022a84f9048cb71f>>.
- Adenier, A., M. M. Chehimi, I. Gallardo, J. Pinson et N. Vilà. 2004. «Electrochemical oxidation of aliphatic amines and their attachment to carbon and metal surfaces». *Langmuir*, vol. 20, no 19, p. 8243-8253. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-4644229254&partnerID=40&md5=969f89fb5dd542f2dd82f62095b8a5a3>>.
- Adenier, A., C. Combellas, F. Kanoufi, J. Pinson et F. I. Podvorica. 2006. «Formation of polyphenylene films on metal electrodes by electrochemical reduction of benzenediazonium salts». *Chem. Mat.*, vol. 18, no 8, p. 2021-2029. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-33646511561&partnerID=40&md5=21fafebe4a93d8c900e38952bdb0f019>>.
- Aga, H., A. Aramata et Y. Hisaeda. 1997. «The electroreduction of carbon dioxide by macrocyclic cobalt complexes chemically modified on a glassy carbon electrode». *J. Electroanal. Chem.*, vol. 437, no 1-2, p. 111-118. En ligne. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TGB-3SFV8WP-5C/2/947a99b764129f3781fc69305e5a7520>>.

Agnès, C., J. C. Arnault, F. Omnès, B. Jousselme, M. Billon, G. Bidan et P. Mailley. 2009. «XPS study of ruthenium tris-bipyridine electrografted from diazonium salt derivative on microcrystalline boron doped diamond». *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no 48, p. 11647-11654. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-71749088134&partnerID=40&md5=ba9a5c6123d8ce0da37e62b1e885cf2a>>.

Agullo, J., S. Canesi, F. Schaper, M. Morin et D. Bélanger. 2012. «Formation and Reactivity of 3-Diazopyridinium Cations and Influence on Their Reductive Electrografting on Glassy Carbon». *Langmuir*, vol. 28, no 10, p. 4889-4895. En ligne. <<http://dx.doi.org/10.1021/la2048757>>. Consulté le 2012/02/15.

Agullo, J., M. Morin et D. Belanger. 2011. «Modification of Glassy Carbon Electrode with Pyridine». *ECS Trans.*, vol. 35, no 36, p. 19-26. En ligne. <<http://link.aip.org/link/abstract/ECSTF8/v35/i36/p19/s1>>.

Agullo, J., M. Morin et D. Bélanger (2012a). Étude de l'activité électrochimique d'une électrode de carbone vitreux modifiée avec de la pyridine

-----, 2012b. «Modification of Glassy Carbon Electrode by Electrografting of In Situ Generated 3-diazopyridinium Cations». *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no 9, p. H758-H764. En ligne. <<http://jes.ecsdl.org/content/159/9/H758.abstract>>.

-----, 2012c. «Pyridine Based Cations Reduction At Glassy Carbon Electrode For CO₂ Reduction Application». *in preparation*.

----- (2012d). Réduction du CO₂ à une électrode de platine en présence de pyridine et de ses dérivés aminés et méthylés en solution et de pyridine immobilisée à la surface de l'électrode

Allongue, P., M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson et J. M. Savéant. 1997. «Covalent modification of carbon surfaces by aryl radicals generated from the electrochemical reduction of diazonium salts». *J. AM. CHEM. SOC.*, vol. 119, no 1, p. 201-207. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0031049710&partnerID=40&md5=62ea0d5d6084b043b4784b3ae33a1120>>.

Allongue, P., C. Henry de Villeneuve, G. Cherouvrier, R. Cortès et M. C. Bernard. 2003. «Phenyl layers on H-Si(1 1 1) by electrochemical reduction of diazonium salts: Monolayer versus multilayer formation». *J. Electroanal. Chem.*, vol. 550-551, p. 161-174. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0043022177&partnerID=40&md5=d3147e0c0a0103aa09e31bdbc06eab6b>>.

- Amatore, C., et J. M. Saveant. 1981. «Mechanism and kinetic characteristics of the electrochemical reduction of carbon dioxide in media of low proton availability». *J. AM. CHEM. SOC.*, vol. 103, no 17, p. 5021-5023. En ligne. <<http://dx.doi.org/10.1021/ja00407a008>>.
- Angamuthu, R., P. Byers, M. Lutz, A. L. Spek et E. Bouwman. 2010. «Electrocatalytic CO₂ conversion to oxalate by a copper complex». *Science*, vol. 327, no 5963, p. 313-315.
- Angulo, M., M. Ruiz Montoya, R. Marín Galvín et J. M. Rodríguez Mellado. 1997. «Electroreduction of some Pyridine Carboxamides on Carbon Electrodes in Aqueous Solutions». *Electroanalysis*, vol. 9, no 4, p. 345-349. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0346542660&partnerID=40&md5=86522cd1901c5cbe92ecbf8577de80fa>>.
- Aramata, A., S. Takahashi, G. Yin, Y. Gao, Y. Inose, H. Mihara, A. Tadjeddine, W. Q. Zheng, O. Pluchery, A. Bittner et A. Yamagishi. 2003. «Ligand grafting method for immobilization of metal complexes on a carbon electrode». *Thin Solid Films*, vol. 424, no 2, p. 239-246. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0345055716&partnerID=40&md5=a06298e58e4d9205c9020d290992c0f2>>.
- Aresta, M., C. F. Nobile, V. G. Albano, E. Forni et M. Manassero. 1975. «New nickel-carbon dioxide complex: Synthesis, properties, and crystallographic characterization of (carbon dioxide)-bis(tricyclohexylphosphine)nickel». *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, no 15, p. 636-637. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-37049134578&partnerID=40&md5=41c5faec5a87a7b422a3522f06c157b3>>.
- Arrhenius, S. 1896. «XXXI. On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground». *Philosophical Magazine Series 5*, vol. 41, no 251, p. 237-276. En ligne. <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/14786449608620846>>. Consulté le 2012/08/02.
- Aswal, D. K., S. P. Koiry, B. Jousseme, S. K. Gupta, S. Palacin et J. V. Yakhmi. 2009. «Hybrid molecule-on-silicon nanoelectronics: Electrochemical processes for grafting and printing of monolayers». *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 41, no 3, p. 325-344. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-58149085752&partnerID=40&md5=140ffc8e66d110e7986192386b854e82>>.
- Atoguchi, T., A. Aramata, A. Kazusaka et M. Enyo. 1991. «Electrocatalytic activity of CoII TPP-pyridine complex modified carbon electrode for CO₂ reduction». *J. Electroanal. Chem.*, vol. 318, no 1-2, p. 309-320. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0026259223&partnerID=40>>.

- Aulice Scibioh, M., P. V. Ragini, S. Rani, V. R. Vijayaraghavan et B. Viswanathan. 2001. «Reduction of CO₂ by nickel (II) macrocycle catalyst at HMDE». *Proc. Indn. Natl. Acad. Sci.*, vol. 113, no 4, p. 343-350. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0035415045&partnerID=40&md5=9bd5c92fe3578e0071f7aaadbaba4b96>>.
- Bahr, J. L., et J. M. Tour. 2001. «Highly functionalized carbon nanotubes using in situ generated diazonium compounds». *Chem. Mat.*, vol. 13, no 11, p. 3823-3824. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0035189497&partnerID=40&md5=d26deffcd21711429b3147b36578d630>>.
- Bán, A., A. Schäfer et H. Wendt. 1998. «Fundamentals of electrosorption on activated carbon for wastewater treatment of industrial effluents». *J. Appl. Electrochem.*, vol. 28, no 3, p. 227-236. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0032021639&partnerID=40&md5=4ce0e8ede6ffc871381c01b3f72996a4>>.
- Baranton, S., et D. Bélanger. 2005. «Electrochemical derivatization of carbon surface by reduction of in situ generated diazonium cations». *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no 51, p. 24401-24410.
- , 2008. «In situ generation of diazonium cations in organic electrolyte for electrochemical modification of electrode surface». *Electrochim. Acta*, vol. 53, no 23, p. 6961-6967. En ligne. <<http://www.scopus.com/scopus/inward/record.url?eid=2-s2.0-47249085157&partnerID=40>>.
- Barbier, B., J. Pinson, G. Desarmot et M. Sanchez. 1990. «Electrochemical bonding of amines to carbon fiber surfaces toward improved carbon-epoxy composites». *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, no 6, p. 1757-1764. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0025445697&partnerID=40&md5=a8e47d158e13107822aaed303193ad5e>>.
- Bard, A. J. 2010. «Inner-sphere heterogeneous electrode reactions. Electrocatalysis and photocatalysis: The challenge». *J. AM. CHEM. SOC.*, vol. 132, no 22, p. 7559-7567. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-77953084354&partnerID=40&md5=6d235b403e3c1690a5c724b276296c54>>.
- Bard, A. J., et L. R. Faulkner. 1980. *Electrochemical methods fundamentals and applications*. New York Wiley, 718 p.
- Barton Cole, E., P. S. Lakkaraju, D. M. Rampulla, A. J. Morris, E. Abelev et A. B. Bocarsly. 2010. «Using a One-Electron Shuttle for the Multielectron Reduction of CO₂ to Methanol: Kinetic, Mechanistic, and Structural Insights». *J. AM. CHEM. SOC.*, vol. 132, no 33, p. 11539-11551. En ligne. <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja1023496>>.

- Barton, E. E., D. M. Rampulla et A. B. Bocarsly. 2008. «Selective solar-driven reduction of CO₂ to methanol using a catalyzed p-GaP based photoelectrochemical cell». *J. AM. CHEM. SOC.*, vol. 130, no 20, p. 6342-6344. En ligne. <<http://www.scopus.com/scopus/inward/record.url?eid=2-s2.0-43949109590&partnerID=40>>.
- Barton, S. S., M. J. B. Evans, E. Halliop et J. A. F. MacDonald. 1997. «Anodic oxidation of porous carbon». *Langmuir*, vol. 13, no 5, p. 1332-1336. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0010573231&partnerID=40&md5=a815e8482eaa8bb10bdc88d35f63f05c>>.
- Baumgartel, H., et K.J. Retzlav. 1984. *Heteroaromatic Compounds in Encyclopedia of electrochemistry of the elements*: New York, Marcel Dekker, 495 p.
- Bayazit, M. K., L. S. Clarke, K. S. Coleman et N. Clarke. 2010. «Pyridine-functionalized single-walled carbon nanotubes as gelators for poly(acrylic acid) hydrogels». *J. AM. CHEM. SOC.*, vol. 132, no 44, p. 15814-15819. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-78649740974&partnerID=40&md5=d4d34abbaa6fa72325e1441938ff5bab>>.
- Bélanger, D., et J. Pinson. 2011. «Electrografting: a powerful method for surface modification». *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no 7, p. 3995-4048. En ligne. <<http://dx.doi.org/10.1039/C0CS00149J>>.
- Benedetto, A., M. Balog, P. Viel, F. Le Derf, M. Sallé et S. Palacin. 2008. «Electro-reduction of diazonium salts on gold: Why do we observe multi-peaks?». *Electrochim. Acta*, vol. 53, no 24, p. 7117-7122. En ligne. <<http://www.scopus.com/scopus/inward/record.url?eid=2-s2.0-48049113702&partnerID=40>>.
- Benson, E. E., C. P. Kubiak, A. J. Sathrum et J. M. Smieja. 2009. «Electrocatalytic and homogeneous approaches to conversion of CO₂ to liquid fuels». *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no 1, p. 89-99. En ligne. <<http://www.scopus.com/scopus/inward/record.url?eid=2-s2.0-57649232302&partnerID=40>>.
- Bhugun, I., D. Lexa et J. M. Savéant. 1996. «Catalysis of the electrochemical reduction of carbon dioxide by iron(0) porphyrins: Synergistic effect of weak Brønsted acids». *J. AM. CHEM. SOC.*, vol. 118, no 7, p. 1769-1776. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0029988161&partnerID=40&md5=be1b24ec1c68d14ccb6b641e1c1dac39>>.

Biniak, S., G. Szymański, J. Siedlewski et A. Świątkoski. 1997. «The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups». *Carbon*, vol. 35, no 12, p. 1799-1810. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0039758374&partnerID=40&md5=33152be5778e5e0e82da54a02bb8fd41>>.

Bliefert, C., et R. Perraud. 2009. *Chimie de l'environnement*, 2ème, 478 p.

Bocarsly, A. B., et E. Barton Cole (January 29, 2010, US 20100187123A1). Conversion Of Carbon Dioxide To Organic Products. United States En ligne. <<http://www.freepatentsonline.com/y2010/0187123.html>>.

Bocarsly, A. B., Q. D. Gibson, A. J. Morris, R. P. L'Esperance, Z. M. Detweiler, P. S. Lakkaraju, E. L. Zeitler et T. W. Shaw. 2012a. «Comparative Study of Imidazole and Pyridine Catalyzed Reduction of Carbon Dioxide at Illuminated Iron Pyrite Electrodes». *ACS Catal.*, vol. 2, no 8, p. 1684-1692. En ligne. <<http://dx.doi.org/10.1021/cs300267y>>. Consulté le 2012/10/22.

Bocarsly, A. B., T. Shaw, E. Zeitler, K. Liao, Y. Hu, Z. Detweiler, M.r Baruch, J. Herb et J. White. 2012b. «Reverse Combustion: The Efficient Electrochemical Conversion of Carbon Dioxide and Water to Organic Fuels Using an Aromatic Amine Catalyst». *ECS Meeting Abstracts*, vol. MA2012-02, no 14, p. 1818. En ligne. <<http://ma.ecsdl.org/content/MA2012-02/14/1818.abstract>>.

Bogdanoff, P., P. Friebe et N. Alonso-Vante. 1998. «A new inlet system for differential electrochemical mass spectroscopy applied to the photocorrosion of p-InP(111) single crystals». *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, no 2, p. 576-582. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0031996437&partnerID=40>>.

Bonneville, A. (consulté le 30 juillet 2012). <<http://www.canalacademie.com/ida3324-Capturer-et-stocker-le-CO2-sous-terre.html>>. Consulté le 30 juillet 2012.

Bourrez, Marc, Florian Molton, Sylvie Chardon-Noblat et Alain Deronzier. 2011. «[Mn(bipyridyl)(CO)3Br]: An Abundant Metal Carbonyl Complex as Efficient Electrocatalyst for CO2 Reduction». *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 50, no 42, p. 9903-9906. En ligne. <<http://dx.doi.org/10.1002/anie.201103616>>.

Brant, P., et R. D. Feltham. 1976. «X-ray photoelectron spectra of aryldiazo derivatives of transition metals». *J. Organomet. Chem.*, vol. 120, no 3, p. C53-C57. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0041347001&partnerID=40&md5=69c6cf54cadff5b85127c3e23b0a2fb6>>.

- Breton, T., et D. Bélanger. 2008. «Modification of carbon electrode with aryl groups having an aliphatic amine by electrochemical reduction of in situ generated diazonium cations». *Langmuir*, vol. 24, no 16, p. 8711-8718. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-50849126344&partnerID=40>>.
- BRGM (2005). La capture et le stockage géologique du CO₂. Orléans, Bureau de Recherches Géologiques et Minières: 44 p
- Brooksby, P. A., et A. J. Downard. 2004. «Electrochemical and atomic force microscopy study of carbon surface modification via diazonium reduction in aqueous and acetonitrile solutions». *Langmuir*, vol. 20, no 12, p. 5038-5045. En ligne. <<http://www.scopus.com/scopus/inward/record.url?eid=2-s2.0-2942746773&partnerID=40>>.
- , 2005. «Multilayer nitroazobenzene films covalently attached to carbon. An AFM and electrochemical study». *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no 18, p. 8791-8798. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-19944395551&partnerID=40&md5=3b4ccd2806b912e039103d860cfb34eb>>.
- Buriez, O., E. Labbé, P. Pigeon, G. Jaouen et C. Amatore. 2008. «Electrochemical attachment of a conjugated amino-ferrocifen complex onto carbon and metal surfaces». *J. Electroanal. Chem.*, vol. 619-620, no 1-2, p. 169-175. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-46549090037&partnerID=40&md5=35315548d0cd9a621775f6c299810faf>>.
- Butler, J. N. 1991. *Carbon Dioxide Equilibria and Their Applications*. Chelsea, MI: Lewis, 259 p.
- Caix, C., S. Chardon-Noblat et A. Deronzier. 1997. «Electrocatalytic reduction of CO₂ into formate with [(η⁵-Me₅C₅) M(L)Cl]⁺ complexes (L = 2,2'-bipyridine ligands; M = Rh(III) and Ir(III))». *J. Electroanal. Chem.*, vol. 434, no 1-2, p. 163-170. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0031197263&partnerID=40&md5=362de95584a4de8452f22122f4b5b875>>.
- Camalli, M., F. Caruso, G. Mattogno et E. Rivaola. 1990. «Adducts of tin(IV) and organotin(IV) derivatives with 2,2'-azopyridine II. Crystal and molecular structure of SnMe₂Br₂AZP and further mössbauer and photoelectronic spectroscopic studies». *Inorg. Chim. Acta*, vol. 170, no 2, p. 225-231. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0001289195&partnerID=40&md5=dbf51f473babd99866a75fd1d5fef024>>.
- Cariou, F., M. Charles et N. Dewitz. 2000. *SVT 2nde*, Belin, 150 p.

- Ceccato, M., A. Bousquet, M. Hinge, S. U. Pedersen et K. Daasbjerg. 2011. «Using a Mediating Effect in the Electroreduction of Aryldiazonium Salts To Prepare Conducting Organic Films of High Thickness». *Chem. Mat.*, vol. 23, no 6, p. 1551-1557. En ligne. <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm1033244>>.
- Ceccato, M., L. T. Nielsen, J. Iruthayaraj, M. Hinge, S. U. Pedersen et K. Daasbjerg. 2010. «Nitrophenyl Groups in Diazonium-Generated Multilayered Films: Which are Electrochemically Responsive?». *Langmuir*, vol. 26, no 13, p. 10812-10821. En ligne. <<http://dx.doi.org/10.1021/la1006428>>.
- Chamoulaud, G., et D. Bélanger. 2007. «Spontaneous derivatization of a copper electrode with in situ generated diazonium cations in aprotic and aqueous media». *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no 20, p. 7501-7507. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-34250304302&partnerID=40&md5=4adb50af3678a40d69cfe7e2994bd27>>.
- Chandra, N., B. L. Wheeler et A. J. Bard. 1985. «Semiconductor electrodes. 59. Photocurrent efficiencies at p-InP electrodes in aqueous solutions». *J. Phys. Chem.*, vol. 89, no 23, p. 5037-5040. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0343277712&partnerID=40>>.
- Chaplin, R. P. S., et A. A. Wragg. 2003. «Effects of process conditions and electrode material on reaction pathways for carbon dioxide electroreduction with particular reference to formate formation». *J. Appl. Electrochem.*, vol. 33, no 12, p. 1107-1123. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0344983917&partnerID=40>>.
- Chardon-Noblat, S., A. Deronzier, R. Ziessel et D. Zsoldos. 1998. «Electroreduction of CO₂ catalyzed by polymeric [Ru(bpy)(CO)₂]_n films in aqueous media: Parameters influencing the reaction selectivity». *J. Electroanal. Chem.*, vol. 444, no 2, p. 253-260. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0032022364&partnerID=40&md5=3d0429221bdd087862d151575d60ee93>>.
- Charlier, J., S. Palacin, J. Leroy, D. Del Frari, L. Zagonel, N. Barrett, O. Renault, A. Bailly et D. Mariolle. 2008. «Local silicon doping as a promoter of patterned electrografting of diazonium for directed surface functionalization». *J. Mater. Chem.*, vol. 18, no 26, p. 3136-3142. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-45849153512&partnerID=40&md5=7acf25251b0f6c2eb0dbf8d073832c9b>>.
- Chaudhuri, A., J. A. Loughlin, L. S. Romsted et J. Yao. 1993. «Arenediazonium salts: New probes of the interfacial compositions of association colloids. 1. Basic approach, methods, and illustrative applications». *J. AM. CHEM. SOC.*, vol. 115, no 18, p. 8351-8361. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0000395327&partnerID=40&md5=f89c97156af0323d0867e5faeeb2a00a>>.

- Chen, P., M. A. Fryling et R. L. McCreery. 1995. «Electron transfer kinetics at modified carbon electrode surfaces: The role of specific surface sites». *Anal. Chem.*, vol. 67, no 18, p. 3115-3122. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0001574186&partnerID=40&md5=629e3112134e31fdb3ddd9154b9ac73f>>.
- Chen, P., et R. L. McCreery. 1996. «Control of Electron Transfer Kinetics at Glassy Carbon Electrodes by Specific Surface Modification». *Anal. Chem.*, vol. 68, no 22, p. 3958-3965. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0000741265&partnerID=40&md5=572e61d9712ac7d16370c748b13ce7da>>.
- Chen, Z., C. Chen, D. R. Weinberg, P. Kang, J. J. Concepcion, D. P. Harrison, M. S. Brookhart et T. J. Meyer. 2011. «Electrocatalytic reduction of CO₂ to CO by polypyridyl ruthenium complexes». *Chem. Commun.*, vol. 47, no 47, p. 12607-12609. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-81855194706&partnerID=40&md5=05507070fd2b4b96f3ccb9f56716723b>>.
- Cline, K. K., L. Baxter, D. Lockwood, R. Saylor et A. Stalzer. 2009. «Nonaqueous synthesis and reduction of diazonium ions (without isolation) to modify glassy carbon electrodes using mild electrografting conditions». *J. Electroanal. Chem.*, vol. 633, no 2, p. 283-290. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-67849132136&partnerID=40&md5=72be4759aac213b837998c682e5efc42>>.
- Combellas, C., M. Delamar, F. Kanoufi, J. Pinson et F. I. Podvorica. 2005. «Spontaneous grafting of iron surfaces by reduction of aryldiazonium salts in acidic or neutral aqueous solution. Application to the protection of iron against corrosion». *Chem. Mat.*, vol. 17, no 15, p. 3968-3975. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-23744441507&partnerID=40>>.
- Combellas, C., F. Kanoufi, J. Pinson et F. I. Podvorica. 2008. «Sterically hindered diazonium salts for the grafting of a monolayer on metals». *J. AM. CHEM. SOC.*, vol. 130, no 27, p. 8576-8577. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-46949089575&partnerID=40&md5=869be75f31dd09b1a43ac85841c7d9e6>>.
- Committee on Novel Approaches to the Management of Greenhouse Gases from Energy Systems. 2003. *Novel Approaches to Carbon management : separation, capture, sequestration and conversion to useful products*. Washington, D.C: National Academic Press, 46 p.
- Cooper, G., J. A. Turner, B. A. Parkinson et A. J. Nozik. 1983. «Hot carrier injection of photogenerated electrons at indium phosphide-electrolyte interfaces». *J. Appl. Phys.*, vol. 54, no 11, p. 6463-6473. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0020846057&partnerID=40>>.

- Corgier, B. P., et D. Bélanger. 2010. «Electrochemical Surface Nanopatterning Using Microspheres and Aryldiazonium». *Langmuir*, vol. 26, no 8, p. 5991-5997. En ligne. <<http://dx.doi.org/10.1021/la904521w>>.
- Corgier, B. P., C. A. Marquette et L. J. Blum. 2005. «Diazonium-protein adducts for graphite electrode microarrays modification: Direct and addressed electrochemical immobilization». *J. AM. CHEM. SOC.*, vol. 127, no 51, p. 18328-18332. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-29844449916&partnerID=40&md5=67523c8e01c1486c9a85b5e4162d5de6>>.
- Cottineau, T., M. Morin et D. Belanger. 2009. «Modification of p-type Silicon for the Photoelectrochemical Reduction of CO₂». *ECS Transactions*, vol. 19, no 35, p. 1-7. En ligne. <<http://link.aip.org/link/abstract/ECSTF8/v19/i35/p1/s1>>.
- Cougnon, C., F. Gohier, D. Belanger et J. Mauzeroll. 2009. «In situ formation of diazonium salts from nitro precursors for scanning electrochemical microscopy patterning of surfaces». *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 48, no 22, p. 4006-4008. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-70349939680&partnerID=40&md5=92883bc2e1d8d48ab6e975435a789f49>>.
- Crossley, M. L., R. H. Kienle et C. H. Benbrook. 1940. «Chemical constitution and reactivity. I. Phenyl diazonium chloride and its mono substituted derivatives». *J. AM. CHEM. SOC.*, vol. 62, no 6, p. 1400-1404. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-33947439440&partnerID=40&md5=a44eaf886fe45alc828a86430d702923>>.
- D'Amours, M., et D. Bélanger. 2003. «Stability of substituted phenyl groups electrochemically grafted at carbon electrode surface». *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no 20, p. 4811-4817. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0038621782&partnerID=40&md5=8bba11bc01af047d97e46673d53a7b2b>>.
- de Tacconi, N. R., W. Chanmanee, B. H. Dennis, F. M. MacDonnell, D. J. Boston et K. Rajeshwar. 2012. «Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide Using Pt/C-TiO₂ Nanocomposite Cathode». *Electrochem. Solid State Lett.*, vol. 15, no 1, p. B5-B8. En ligne. <<http://link.aip.org/link/?ESL/15/B5/1>>.
- Deinhammer, R. S., M. Ho, J. W. Anderegge et M. D. Porter. 1994. «Electrochemical oxidation of amine-containing compounds: A route to the surface modification of glassy carbon electrodes». *Langmuir*, vol. 10, no 4, p. 1306-1313. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0028422475&partnerID=40&md5=711aa4638d52cdb6533461eb6e8ef035>>.

- Delamar, M., R. Hitmi, J. Pinson et J. M. Savéant. 1992. «Covalent modification of carbon surfaces by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts». *J. AM. CHEM. SOC.*, vol. 114, no 14, p. 5883-5884. En ligne. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0001738805&partnerID=40&md5=39f6d11256c4e645ebca9e4f9c613fc8>.
- Doppelt, P., G. Hallais, J. Pinson, F. Podvorica et S. Verneyre. 2007. «Surface modification of conducting substrates. Existence of azo bonds in the structure of organic layers obtained from diazonium salts». *Chem. Mater.*, vol. 19, no 18, p. 4570-4575. En ligne. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-34548851438&partnerID=40&md5=9b15dafbeb8de86242723db5ca6a2325>.
- Dubé, P., et G. M. Brisard. 2005. «Influence of adsorption processes on the CO₂ electroreduction: An electrochemical mass spectrometry study». *J. Electroanal. Chem.*, vol. 582, no 1-2, p. 230-240. En ligne. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-23144459767&partnerID=40>.
- DuBois, D. L., A. Miedaner et R. Curtis Haltiwanger. 1991. «Electrochemical reduction of CO₂ catalyzed by [Pd(triphosphine)(solvent)](BF₄)₂ complexes: Synthetic and mechanistic studies». *J. AM. CHEM. SOC.*, vol. 113, no 23, p. 8753-8764. En ligne. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-2542565510&partnerID=40&md5=c7859cfa38cfaa87d966d30fc8fe3e6>.
- Eggins, B. R., E. M. Bennett et E. A. McMullan. 1996. «Voltammetry of carbon dioxide. Part 2. Voltammetry in aqueous solutions on glassy carbon». *J. Electroanal. Chem.*, vol. 408, no 1-2, p. 165-171. En ligne. <http://www.scopus.com/scopus/inward/record.url?eid=2-s2.0-0030147722&partnerID=40>.
- Ellis, C. D., L. D. Margerum, R. W. Murray et T. J. Meyer. 1983. «Oxidative electropolymerization of polypyridyl complexes of ruthenium». *Inorg. Chem.*, vol. 22, no 9, p. 1283-1291. En ligne. <http://dx.doi.org/10.1021/ic00151a005>.
- Estephan, E., M. Saab, C. Larroque, M. Martin, F. Olsson, S. Lourdudoss et C. Gergely. 2009. «Peptides for functionalization of InP semiconductors». *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 337, no 2, p. 358-363. En ligne. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979709007085>.
- Feng, Q., et T. M. Cotton. 1988. «Study Of Charge Transfer At An Illuminated p-Inp Electrode In Aqueous Solution». *J. Electrochem. Soc.*, vol. 135, no 3, p. 591-598. En ligne. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0023983060&partnerID=40>.

- Finn, C., S. Schnittger, L. J. Yellowlees et J. B. Love. 2012. «Molecular approaches to the electrochemical reduction of carbon dioxide». *Chem. Commun.*, vol. 48, no 10, p. 1392-1399. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84855686584&partnerID=40&md5=cb79f52f9b20803f5ba8cc0147919a60>>.
- Flavel, B. S., A. J. Gross, D. J. Garrett, V. Nock et A. J. Downard. 2010. «A simple approach to patterned protein immobilization on silicon via electrografting from diazonium salt solutions». *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, no 4, p. 1184-1190. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-77953722075&partnerID=40&md5=97360489672089d05527e3a2fe773edc>>.
- Galli, C. 1988. «Radical reactions of arenediazonium ions: An easy entry into the chemistry of the aryl radical». *Chem. Rev.*, vol. 88, no 5, p. 765-792. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-2942545129&partnerID=40&md5=014e7af0f9565356608bab2991e2174d>>.
- García-España, E., P. Gavíña, J. Latorre, C. Soriano et B. Verdejo. 2004. «CO₂ Fixation by Copper(II) Complexes of a Terpyridinophane Aza Receptor». *J. AM. CHEM. SOC.*, vol. 126, no 16, p. 5082-5083. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-11144358267&partnerID=40&md5=656f1d2b7b67dc07354bc2ff527d797a>>.
- Garcia-Meijide, C., C. Bravo-Diaz et L. S. Romsted. 1998. «A new method for monitoring dediazonation reactions: Simultaneous monitoring of concentration and rates of product formation and loss of starting material for the dediazonation of p-methylbenzenediazonium tetrafluoroborate». *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 30, no 1, p. 31-39.
- Garrett, D. J., J. Lehr, G. M. Miskelly et A. J. Downard. 2007. «Microcontact printing using the spontaneous reduction of aryldiazonium salts». *J. AM. CHEM. SOC.*, vol. 129, no 50, p. 15456-15457.
- Gattrell, M., N. Gupta et A. Co. 2006. «A review of the aqueous electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons at copper». *J. Electroanal. Chem.*, vol. 594, no 1, p. 1-19. En ligne. <<http://www.scopus.com/scopus/inward/record.url?eid=2-s2.0-33746117239&partnerID=40>>.
- , 2007. «Electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons to store renewable electrical energy and upgrade biogas». *Energy Convers. and Manage.*, vol. 48, no 4, p. 1255-1265. En ligne. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V2P-4MBJXVJ-2/2/4259e922d200e4e3060895ce9796843c>>.

- Geneste, F., et C. Moinet. 2005. «Electrochemically linking TEMPO to carbon via amine bridges». *New J. Chem.*, vol. 29, no 2, p. 269-271. En ligne. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-14644404403&partnerID=40&md5=8015dc008646e10e07835ac69671ffc>.
- Geneste, F., C. Moinet et G. Jezequel. 2002. «First covalent attachment of a polypyridyl ruthenium complex on a graphite felt electrode». *New J. Chem.*, vol. 26, no 11, p. 1539-1541.
- Gerischer, H., et W. Mindt. 1968. «The mechanisms of the decomposition of semiconductors by electrochemical oxidation and reduction». *Electrochim. Acta*, vol. 13, no 6, p. 1329-1341. En ligne. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0000585145&partnerID=40>.
- Ghilane, J., P. Martin, O. Fontaine, J. C. Lacroix et H. Randriamahazaka. 2008. «Modification of carbon electrode in ionic liquid through the reduction of phenyl diazonium salt. Electrochemical evidence in ionic liquid». *Electrochem. Commun.*, vol. 10, no 7, p. 1060-1063. En ligne. <http://www.scopus.com/scopus/inward/record.url?eid=2-s2.0-45849091463&partnerID=40>.
- Gonçalves, A. M., C. Mathieu, M. Herlem et A. Etcheberry. 1999. «Oxygen reduction mechanisms at p-InP and p-GaAs electrodes in liquid ammonia in neutral buffered medium and acidic media». *J. Electroanal. Chem.*, vol. 462, no 1, p. 88-96. En ligne. <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TGB-40B2NFJ-1W/2/059be370f2fd776d0454763a63d2adde>.
- Gooding, J. J. 2008. «Advances in interfacial design for electrochemical biosensors and sensors: Aryl diazonium salts for modifying carbon and metal electrodes». *Electroanalysis*, vol. 20, no 6, p. 573-582. En ligne. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-46949111307&partnerID=40>.
- Gorochov, O., et L. Stoicoviciu. 1988. «Remarks On The Hydrogen Photoevolution At p-Inp And Metallized p-Inp Electrodes». *J. Electrochem. Soc.*, vol. 135, no 5, p. 1159-1161. En ligne. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0024011857&partnerID=40>.
- Gouvernement du Canada (2007). Indicateurs canadiens de durabilité de l'environnement. Ottawa. No 16-251-XIF au catalogue
- (2012). Rapport d'inventaire national (1990-2010) : Sources et puits de gaz à effet de serre au Canada, Environnement Canada: 17 p

- Gray, M. L., Y. Soong, K. J. Champagne, J. Baltrus, R. W. Stevens Jr, P. Toochinda et S. S. C. Chuang. 2004. «CO₂ capture by amine-enriched fly ash carbon sorbents». *Sep. Purif. Technol.*, vol. 35, no 1, p. 31-36. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0346094149&partnerID=40>>.
- Gupta, N., M. Gattrell et B. MacDougall. 2006. «Calculation for the cathode surface concentrations in the electrochemical reduction of CO₂ in KHCO₃ solutions». *J. Appl. Electrochem.*, vol. 36, no 2, p. 161-172. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-30544440278&partnerID=40&md5=d63191f2254664cdef6034cd166124f>>.
- Halmann, M. 1978. «Photoelectrochemical reduction of aqueous carbon dioxide on p-type gallium phosphide in liquid junction solar cells». *Nature*, vol. 275, no 5676, p. 115-116. En ligne. <<http://dx.doi.org/10.1038/275115a0>>.
- Hanai, T., K. Koizumi, T. Kinoshita, R. Arora et F. Ahmed. 1997. «Prediction of pK_a values of phenolic and nitrogen-containing compounds by computational chemical analysis compared to those measured by liquid chromatography». *J. Chromatogr. A*, vol. 762, no 1-2, p. 55-61. En ligne. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967396010096>>.
- Hara, K., A. Kudo et T. Sakata. 1997. «Electrochemical CO₂ reduction on a glassy carbon electrode under high pressure». *J. Electroanal. Chem.*, vol. 421, no 1-2, p. 1-4. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0030643430&partnerID=40&md5=f2ef7b9c4c900f02332dd841d4912a6d>>.
- Hawecker, J., J. M. Lehn et R. Ziessel. 1983. «Efficient photochemical reduction of CO₂ to CO by visible light irradiation of systems containing Re(bipy)(CO)₃X or Ru(bipy)₃²⁺-Co²⁺ combinations as homogeneous catalysts». *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, no 9, p. 536-538. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-37049110662&partnerID=40&md5=832a2973740cade9e1d901ccf8c418b7>>.
- Heller, A., B. Miller, H. J. Lewerenz et K. J. Bachmann. 1980. «An efficient photocathode for semiconductor liquid junction cells: 9.4% solar conversion efficiency with P-InP/VC13-VC12-HCl/C». *J. AM. CHEM. SOC.*, vol. 102, no 21, p. 6555-6556. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0000126667&partnerID=40>>.
- Henry De Villeneuve, C., J. Pinson, M. C. Bernard et P. Allongue. 1997. «Electrochemical formation of close-packed phenyl layers on Si(111)». *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no 14, p. 2415-2420.

- Herlem, G., C. Goux, B. Fahys, F. Dominati, A. M. Gonçalves, C. Mathieu, E. Sutter, A. Trokourey et J. F. Penneau. 1997. «Surface modification of platinum and gold electrodes by anodic oxidation of pure ethylenediamine». *J. Electroanal. Chem.*, vol. 435, no 1-2, p. 259-265. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0031222076&partnerID=40&md5=b2d402a4ba022969e295b2c1d60c2849>>.
- Herlem, G., K. Reybier, A. Trokourey et B. Fahys. 2000. «Electrochemical oxidation of ethylenediamine: new way to make polyethyleneimine-like coatings on metallic or semiconducting materials». *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, no 2, p. 597-601. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0034140531&partnerID=40&md5=fa4b75b55c49cc8b19f5d2224824fd91>>.
- Hernández, R. M., J. Márquez, O. P. Márquez, M. Choy, C. Ovalles, J. J. Garcia et B. Scharifker. 1999. «Reduction of carbon dioxide on modified glassy carbon electrodes». *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, no 11, p. 4131-4136. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0033341677&partnerID=40&md5=85eb1d3defc3e70228dafbf9b21205d7>>.
- Hinogami, R., Y. Nakamura, S. Yae et Y. Nakato. 1998. «An approach to ideal semiconductor electrodes for efficient photoelectrochemical reduction of carbon dioxide by modification with small metal particles». *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, no 6, p. 974-980. En ligne. <<http://www.scopus.com/scopus/inward/record.url?eid=2-s2.0-0032484819&partnerID=40>>.
- Hori, Y. 2008. «Electrochemical CO₂ Reduction on Metal Electrodes». In *Modern Aspects of Electrochemistry*, Constantinos G. Vayenas, Ralph E. White et Maria E. Gamboa-Aldeco, p. 89-189: Springer New York. En ligne. <http://dx.doi.org/10.1007/978-0-387-49489-0_3>.
- Hori, Y., H. Wakebe, T. Tsukamoto et O. Koga. 1994. «Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous media». *Electrochim. Acta*, vol. 39, no 11-12, p. 1833-1839. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0028482468&partnerID=40&md5=fd52776db6ce34779a6f5002289e7cbf>>.
- Hu, I. F., D. H. Karweik et T. Kuwana. 1985. «Activation and deactivation of glassy carbon electrodes». *J. Electroanal. Chem.*, vol. 188, no 1-2, p. 59-72. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0022080149&partnerID=40&md5=5a3f8717013664523c1bf84e3dbd3666>>.
- Huang, S., J. C. S. Wong, A. K. C. Leung, Y. M. Chan, L. Wong, M. R. Fernandez, A. K. Miller et W. Wu. 2009. «Excellent correlation between substituent constants and pyridinium N-methyl chemical shifts». *Tetrahedron Lett.*, vol. 50, no 35, p. 5018-5020.

Huermann, S., N. T. M. Hai, P. Broekmann, K. Wandelt, H. Zajonz, H. Dosch et F. Renner. 2006. «X-ray diffraction and STM study of reactive surfaces under electrochemical control: Cl and I on Cu(100)». *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no 49, p. 24955-24963. En ligne. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-33846055508&partnerID=40&md5=b2de1b341ce34111f82b3c6285e2f688>.

IEA (2011). CO2 Emissions From Fuel Combustion. Highlights. Luxembourg, International Energy Agency

IPCC (2007). Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, Cambridge University Press: 996 p

Jeoung, J. H., et H. Dobbek. 2007. «Carbon dioxide activation at the Ni,Fe-cluster of anaerobic carbon monoxide dehydrogenase». *Science*, vol. 318, no 5855, p. 1461-1464.

Jousselme, B., G. Bidan, M. Billon, C. Goyer, Y. Kervella, S. Guillerez, E. A. Hamad, C. Goze-Bac, J. Y. Mevellec et S. Lefrant. 2008. «One-step electrochemical modification of carbon nanotubes by ruthenium complexes via new diazonium salts». *J. Electroanal. Chem.*, vol. 621, no 2, p. 277-285. En ligne. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-50449099856&partnerID=40&md5=2f8bd20310ca889fa77833f400ac12ab>.

K. Peter C. Vollhardt, et Neil E. Schore. 2004. *Traité de chimie organique*, 4ème. Bruxelles: De Boeck Supérieur, 1334 p.

Kalatzis, E. 1967a. «Reactions of N-heteroaromatic bases with nitrous acid. Part I. Diazotisation and nitrosation of α - and γ -amino-derivatives in dilute acid solutions». *J. Phys. Chem. B*, p. 273-277. En ligne. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-37049119535&partnerID=40&md5=c259840a5cb5e392155f02a83f36f0dd>.

-----, 1967b. «Reactions of N-heteroaromatic bases with nitrous acid. Part II. The kinetics of the diazotisation of 4-aminopyridine». *J. Phys. Chem. B*, p. 277-282. En ligne. <http://dx.doi.org/10.1039/J29670000277>.

Kalatzis, E., et C. Mastrokalos. 1974. «Reactions of N-heteroaromatic bases with nitrous acid. Part III. Kinetics of diazotisation of 2-aminopyridine». *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, no 5, p. 498-502. En ligne. <http://dx.doi.org/10.1039/P29740000498>.

- , 1983. «Reaction of N-heteroaromatic bases with nitrous acid. Part 8. Kinetics of the diazotisation of 1-methyl- and 1-methoxy-4-aminopyridinium perchlorate in aqueous perchloric acid». *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, no 1, p. 53-56. En ligne. <<http://dx.doi.org/10.1039/P29830000053>>.
- Kalatzis, E., et P. Papadopoulos. 1981. «Reactions of N-heteroaromatic bases with nitrous acid. Part 7. Kinetics of the nitrosation of secondary and of the diazotisation of primary [small beta]-aminopyridines». *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, no 2, p. 248-255. En ligne. <<http://dx.doi.org/10.1039/P29810000248>>.
- Kaneco, S., Y. Ueno, H. Katsumata, T. Suzuki et K. Ohta. 2009. «Photoelectrochemical reduction of CO₂ at p-InP electrode in copper particle-suspended methanol». *Chem. Eng. J.*, vol. 148, no 1, p. 57-62. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-60949113989&partnerID=40>>.
- Kariuki, J. K., et M. T. McDermott. 2001. «Formation of multilayers on glassy carbon electrodes via the reduction of diazonium salts». *Langmuir*, vol. 17, no 19, p. 5947-5951. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0035909163&partnerID=40&md5=7ccf8991f2a0ce4e635cf7405bfc574a>>.
- Kaupp, G., A. Herrmann et J. Schmeyers. 2002. «Waste-free chemistry of diazonium salts and benign separation of coupling products in solid salt reactions». *Chem. Eur. J.*, vol. 8, no 6, p. 1395-1406. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0037087589&partnerID=40&md5=919b89003a7558ea2baef058435af508>>.
- Keets, K. A., E. B. Cole, A. J. Morris, N. Sivasankar, K. Teamey, P. S. Lakkaraju et A. B. Bocarsly. 2012. «Analysis of pyridinium catalyzed electrochemical and photoelectrochemical reduction of CO₂: Chemistry and economic impact». *Indian J Chem Inorg Phys Theor Anal Chem*, vol. 51, no 9-10, p. 1284-1297. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84866258027&partnerID=40&md5=c22d1e4d1a80ac3079718af600434f6e>>.
- Kelemen, S. R., M. L. Gorbaty et P. J. Kwiatek. 1994. «Quantification of nitrogen forms in Argonne Premium coals». *Energy Fuels*, vol. 8, no 4, p. 896-906. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0028464268&partnerID=40&md5=84e522470a6626f29b9068e9fd638649>>.
- Kepley, L. J., et A. J. Bard. 1988. «Ellipsometric, electrochemical, and elemental characterization of the surface phase produced on glassy carbon electrodes by electrochemical activation». *Anal. Chem.*, vol. 60, no 14, p. 1459-1467. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-33845278801&partnerID=40&md5=542ed7da9b54cd3fb28e6d70bc2e1bc8>>.

- Kobayashi, H., F. Mizuno, Y. Nakato et H. Tsubomura. 1991. «Hydrogen evolution at a Pt-modified InP photoelectrode: Improvement of current-voltage characteristics by HCl etching». *J. Phys. Chem.*, vol. 95, no 2, p. 819-824. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0011328525&partnerID=40>>.
- Kohl, P. A., D. B. Harris et J. Winnick. 1991. «Photoelectrochemical etching of (100) and (111) p-InP». *J. Electrochem. Soc.*, vol. 138, no 2, p. 608-614. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0026107823&partnerID=40>>.
- Kuhl, K. P., E. R. Cave, D. N. Abram et T. F. Jaramillo. 2012. «New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces». *Energy and Environmental Science*, vol. 5, no 5, p. 7050-7059. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84860385434&partnerID=40&md5=0b7b64d647a16359cd0b83a8cfcb3c66>>.
- Kunz, Doris. 2007. «Synthetic Routes to N-Heterocyclic Carbene Complexes: Pyridine-Carbene Tautomerizations». *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 46, no 19, p. 3405-3408. En ligne. <<http://dx.doi.org/10.1002/anie.200700192>>.
- Laforge, A., T. Addou et D. Bélanger. 2005. «Characterization of the deposition of organic molecules at the surface of gold by the electrochemical reduction of aryldiazonium cations». *Langmuir*, vol. 21, no 15, p. 6855-6865. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-23144457013&partnerID=40&md5=5d8f7af5553779a209e4eeb54a6735b>>.
- Lamy, E., L. Nadjo et J. M. Savéant. 1977. «Standard potential and kinetic parameters of the electrochemical reduction of carbon dioxide in dimethylformamide». *J. Electroanal. Chem.*, vol. 78, no 2, p. 403-407. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0002708724&partnerID=40>>.
- Lehr, J., B. E. Williamson et A. J. Downard. 2011. «Spontaneous grafting of nitrophenyl groups to planar glassy carbon substrates: Evidence for two mechanisms». *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no 14, p. 6629-6634. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-79953746892&partnerID=40&md5=405f764508ed3407a3695f1055f1ac9f>>.
- Leinonen, H., et M. Lajunen. 2011. «Fascinating distinct reactivity of 3- or 2-aminopyridines with carbon nanotubes». *Chemical Engineering Journal*, vol. 172, no 1, p. 557-563. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-79960992109&partnerID=40&md5=eb46a8a83b13dfb1bda67960e191f534>>.

- Leroux, Y. R., F. Hui, J. M. Noël, C. Roux, A. J. Downard et P. Hapiot. 2011. «Design of robust binary film onto carbon surface using diazonium electrochemistry». *Langmuir*, vol. 27, no 17, p. 11222-11228. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-80052253662&partnerID=40&md5=d52225f1e411bd86d92073663ea1346d>>.
- Lewerenz, H. J., D. E. Aspnes, B. Miller, D. L. Malm et A. Heller. 1982. «Semiconductor interface characterization in photoelectrochemical solar cells: The p-InP (111)A face». *J. AM. CHEM. SOC.*, vol. 104, no 12, p. 3325-3329. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0001666026&partnerID=40>>.
- Lewerenz, H. J., et K. H. Schulte. 2002. «Combined photoelectrochemical conditioning and surface analysis of InP photocathodes: II. Photoelectron spectroscopy». *Electrochim. Acta*, vol. 47, no 16, p. 2639-2651. En ligne. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TG0-45FSR91-5/2/c435ebf92806a82a4e6c716695678139>>.
- Li, X., Y. Wan et C. Sun. 2004. «Covalent modification of a glassy carbon surface by electrochemical oxidation of r-aminobenzene sulfonic acid in aqueous solution». *J. Electroanal. Chem.*, vol. 569, no 1, p. 79-87. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-2942568365&partnerID=40&md5=7c70f3eff5db8dcc67031883babe88c>>.
- Liang, C., J. F. Huang, Z. Li, H. Luo et S. Dai. 2006. «A diazonium salt-based ionic liquid for solvent-free modification of carbon». *Eur. J. Org. Chem.*, no 3, p. 586-589. En ligne. <<http://www.scopus.com/scopus/inward/record.url?eid=2-s2.0-32044449665&partnerID=40>>.
- Liu, J., M. Rodriguez i Zubiri, B. Vigolo, M. Dossot, B. Humbert, Y. Forte et E. McRael. 2007. «Microwave-assisted functionalization of single-wall carbon nanotubes through diazonium». *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 7, no 10, p. 3519-3523. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-41649094591&partnerID=40&md5=d647f8d2f354f9de834f0a58daa29dab>>.
- Liu, Y. C., et R. L. McCreery. 1995. «Reactions of organic monolayers on carbon surfaces observed with unenhanced Raman spectroscopy». *J. AM. CHEM. SOC.*, vol. 117, no 45, p. 11254-11259. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0001005439&partnerID=40&md5=969a8f39f654b820ca1669504ebd39fe>>.

- Mahouche-Chergui, S., S. Gam-Derouich, C. Mangeney et M. M. Chehimi. 2011. «Aryl diazonium salts: A new class of coupling agents for bonding polymers, biomacromolecules and nanoparticles to surfaces». *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no 7, p. 4143-4166. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-79959418704&partnerID=40&md5=a4a9b70a57c440c2f0a5d7c357940cb9>>.
- Mangeney, C., Z. Qin, S. A. Dahoumane, A. Adenier, F. Herbst, J. P. Boudou, J. Pinson et M. M. Chehimi. 2008. «Electroless ultrasonic functionalization of diamond nanoparticles using aryl diazonium salts». *Diamond and Related Materials*, vol. 17, no 11, p. 1881-1887. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-52349124185&partnerID=40&md5=ed55c2bf316d4247b7f6e8fa0c77e783>>.
- Marsan, B. 1988. «Cellules photovoltaïques électrochimiques à électrolyte polymère de configuration n-CdSe||POE modifié-M2S/xS||ITO ». Thèse de doctorat, INRS-Énergie, Université du Québec, Varennes.
- Marwan, J., T. Addou et D. Bélanger. 2005. «Functionalization of glassy carbon electrodes with metal-based species». *Chem. Mat.*, vol. 17, no 9, p. 2395-2403.
- Mason, S. F. 1960. «43. The electronic spectra of N-heteroaromatic systems. Part VI. The $\pi - \pi$ transitions of monocyclic amino- and mercaptoazines». *J. Chem. Soc.*, p. 219-224. En ligne. <<http://dx.doi.org/10.1039/JR9600000219>>.
- Mattusch, J., K. H. Hallmeier, K. Štulík et V. Pacáková. 1989. «Pretreatment of glassy carbon electrodes by anodic galvanostatic pulses with a large amplitude». *Electroanalysis*, vol. 1, no 5, p. 405-412. En ligne. <<http://dx.doi.org/10.1002/elan.1140010505>>.
- McCreery, R., J. Dieringer, A. O. Solak, B. Snyder, A. M. Nowak, W. R. McGovern et S. DuVall. 2004. «Erratum: Molecular Rectification and Conductance Switching in Carbon-Based Molecular Junctions by Structural Rearrangement Accompanying Electron Injection (Journal of the American Chemical Society (2003) 125 (10748-10758))». *J. AM. CHEM. SOC.*, vol. 126, no 19, p. 6200. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-2442565787&partnerID=40&md5=2f10a7e899aa504de507440f30f792e1>>.
- McCreery, Richard L. 2008. «Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry». *Chem. Rev.*, vol. 108, no 7, p. 2646-2687. En ligne. <<http://dx.doi.org/10.1021/cr068076m>>.
- Metz, B., O. Davidson, H. de Coninck, M. Loos et L. Meyer (2005). Rapport spécial du GIEC : Piégeage et stockage du dioxyde de carbone. Résumé à l'intention des décideurs et résumé technique.

- Morita, K., A. Yamaguchi et N. Teramae. 2004. «Electrochemical modification of benzo-15-crown-5 ether on a glassy carbon electrode for alkali metal cation recognition». *J. Electroanal. Chem.*, vol. 563, no 2, p. 249-255. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-1042281158&partnerID=40&md5=6b0b10e77a421109b231c827d287495d>>.
- Morris, A. J., R. T. McGibbon et A. B. Bocarsly. 2011. «Electrocatalytic carbon dioxide activation: The rate-determining step of pyridinium-catalyzed CO₂ reduction». *ChemSusChem*, vol. 4, no 2, p. 191-196. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-79951794999&partnerID=40&md5=845586de557f999382ca7812df4ebdd0>>.
- Nagaoka, T., Y. Uchida et K. Ogura. 1989. «Mechanisms of uptake of alkali and alkaline earth metal ions into electrochemically pretreated glassy carbon». *Anal. Chim. Acta*, vol. 222, no 1, p. 127-133. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0042636293&partnerID=40&md5=835195d5db281acc712be280e0dac1c3>>.
- Nanbu, N., F. Kitamura, T. Ohsaka et K. Tokuda. 2000. «Adsorption of atomic hydrogen on a polycrystalline Pt electrode surface studied by FT-IRAS: The influence of adsorbed carbon monoxide on the spectral feature». *J. Electroanal. Chem.*, vol. 485, no 2, p. 128-134. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0033746792&partnerID=40&md5=66381f617fff0ff18ffc37b8167b70c6>>.
- Neeb, M., A. Kivimäki, B. Kempgens, H. M. Köppe, A. M. Bradshaw et J. Feldhaus. 1995. «Conjugate shake-up-enhanced Auger transitions in N₂». *Phys. Rev. A*, vol. 52, no 2, p. 1224-1228. En ligne. <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.52.1224>>.
- Nefedov V.I., Zhumadilov A.K. et Konitova T.Y. 1977. *J. Struct. Chem. USSR*, vol. 18, p. 692.
- Obert, R., et B. C. Dave. 1999. «Enzymatic conversion of carbon dioxide to methanol: Enhanced methanol production in silica sol-gel matrices [5]». *J. AM. CHEM. SOC.*, vol. 121, no 51, p. 12192-12193.
- Olah, G. A., G. K. S. Prakash et A. Goepfert. 2011. «Anthropogenic chemical carbon cycle for a sustainable future». *J. AM. CHEM. SOC.*, vol. 133, no 33, p. 12881-12898. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-80051720417&partnerID=40&md5=184e37e650003c25da75a736abd9bc67>>.
- Paik, W., T. N. Andersen et H. Eyring. 1969. «Kinetic studies of the electrolytic reduction of carbon dioxide on the mercury electrode». *Electrochim. Acta*, vol. 14, no 12, p. 1217-1232. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-2342616544&partnerID=40&md5=d0929f8bcd418bb390cbdf028154a539>>.

- Pan, D., et M. Jaroniec. 1996. «Adsorption and thermogravimetric studies of unmodified and oxidized active carbons». *Langmuir*, vol. 12, no 15, p. 3657-3665. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0030198138&partnerID=40&md5=95e66434141f5c08396448051e98c409>>.
- Pan, Y., B. Tong, J. Shi, W. Zhao, J. Shen, J. Zhi et Y. Dong. 2010. «Fabrication, characterization, and optoelectronic properties of layer-by-layer films based on terpyridine-modified MWCNTs and ruthenium(III) ions». *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no 17, p. 8040-8047. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-77951884994&partnerID=40&md5=57217855a62aa30b2a06b11c250d6214>>.
- Pauric, A. D., B. J. MacLean et E. B. Easton. 2011. «Fe-N/C oxygen reduction catalysis prepared by covalent attachment of 1,10-phenanthroline to a carbon surface». *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no 3, p. B331-B336. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-79551599979&partnerID=40&md5=a8476bb88f63b9268bde1031b89d85c>>.
- Pazo-Llorente, R., M. J. Sarabia-Rodriguez, C. Bravo-Diaz et E. Gonzalez-Romero. 1999. «Hydroxy- and chloro-dediazoniation of 2- and 3-methylbenzenediazonium tetrafluoroborate in aqueous solution». *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 31, no 1, p. 73-82. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0032761152&partnerID=40&md5=06e2a3cadf39f93328c664725ea0fcd8>>.
- Physchim académie de Versailles. (consulté le 30 août 2012). <http://www.phychim.ac-versailles.fr/IMG/pdf/Spec_materiaux_activite-documentaire_nanoparticules.pdf>.
- Pinson, J., et F. Podvorica. 2005. «Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts». *Chem. Soc. Rev.*, vol. 34, no 5, p. 429-439. En ligne. <<http://www.scopus.com/scopus/inward/record.url?eid=2-s2.0-19344375607&partnerID=40>>.
- Piper, D. J. E., G. J. Barbante, N. Brack, P. J. Pigram et C. F. Hogan. 2011. «Highly stable ECL active films formed by the electrografting of a diazotized ruthenium complex generated in situ from the amine». *Langmuir*, vol. 27, no 1, p. 474-480. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-78650680566&partnerID=40&md5=5ed670b7a215eb6a6a4e9a407466e027>>.
- Pognon, G., T. Brousse, L. Demarconnay et D. Bélanger. 2011. «Performance and stability of electrochemical capacitor based on anthraquinone modified activated carbon». *J. Power Sources*, vol. 196, no 8, p. 4117-4122. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-79751537308&partnerID=40&md5=39720cf6049b8069fc378fce444be7c2>>.

Polytech Lille. (consulté le 4 septembre 2012). <<http://www.polytech-lille.fr/cours-transistor-effet-champ/hemt/Hemtc1b1.htm>>.

Pourbaix, M. 1963. *Atlas d'équilibres électrochimiques*. Paris: Gauthier-Villars Paris, 644 p.

Raghavan, R., et R. T. Iwamoto. 1978. «Characterization of the dimeric one-electron electrolytic reduction products of 1-alkylpyridinium ions in acetonitrile». *J. Electroanal. Chem.*, vol. 92, no 1, p. 101-114. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0005358258&partnerID=40&md5=8c5694fecdf1f4765043d777da138700>>.

Ramos Sende, J. A., C. R. Arana, L. Hernandez, K. T. Potts, M. Keshevarz-K et H. D. Abruna. 1995. «Electrocatalysis of CO₂ reduction in aqueous media at electrodes modified with electropolymerized films of vinylterpyridine complexes of transition metals». *Inorg. Chem.*, vol. 34, no 12, p. 3339-3348. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0001712668&partnerID=40&md5=db2f0c234b7778bb8dbaff5a43cf5868>>.

Rappich, J., A. Merson, K. Roodenko, T. Dittrich, M. Gensch, K. Hinrichs et Y. Shapira. 2006. «Electronic properties of Si surfaces and side reactions during electrochemical grafting of phenyl layers». *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no 3, p. 1332-1337. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-33644559056&partnerID=40>>.

Rice, R. J., et R. L. McCreery. 1989. «Quantitative relationship between electron transfer rate and surface microstructure of laser-modified graphite electrodes». *Anal. Chem.*, vol. 61, no 15, p. 1637-1641. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-33845184215&partnerID=40&md5=8e9dc7c7da43d7c1cd7439badb1756d0>>.

Romero-Nieto, M. E., B. Malvido-Hermelo, C. Bravo-Díaz et E. González-Romero. 2000. «Electrochemical determination of rate constants and product yields for the spontaneous dediazonation of p-nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate in acidic aqueous solution». *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 32, no 7, p. 419-430. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0033729275&partnerID=40&md5=465b4759d97689ad8919e32e007706c2>>.

Rosca, V., M. Duca, M. T. DeGroot et M. T. M. Koper. 2009. «Nitrogen Cycle Electrocatalysis». *Chem. Rev.*, vol. 109, no 6, p. 2209-2244. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-67649364209&partnerID=40&md5=e368c240d1077997d030401e4f7339f5>>.

- Roy, S. C., O. K. Varghese, M. Paulose et C. A. Grimes. 2010. «Toward solar fuels: Photocatalytic conversion of carbon dioxide to hydrocarbons». *ACS Nano*, vol. 4, no 3, p. 1259-1278. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-77950142329&partnerID=40&md5=018cefd373a961d9c111fb42a4cb5668>>.
- Russell, P. G., N. Kovac, S. Srinivasan et M. Steinberg. 1977. «Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide, Formic Acid, and Formaldehyde». *J. Electrochem. Soc.*, vol. 124, no 9, p. 1329-1338. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0017537512&partnerID=40&md5=835b8e0269635f6b9ac335dea4225039>>.
- Saby, C., B. Ortiz, G. Y. Champagne et D. Bélanger. 1997. «Electrochemical Modification of Glassy Carbon Electrode Using Aromatic Diazonium Salts. 1. Blocking Effect of 4-Nitrophenyl and 4-Carboxyphenyl Groups». *Langmuir*, vol. 13, no 25, p. 6805-6813. En ligne. <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la961033o>>.
- Sakakura, T., J. C. Choi et H. Yasuda. 2007. «Transformation of carbon dioxide». *Chem. Rev.*, vol. 107, no 6, p. 2365-2387. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-34447102805&partnerID=40&md5=c94d2144d6a2d7d11df42ab5c547e143>>.
- Santos, L. M., J. Ghilane, C. Fave, P. C. Lacaze, H. Randriamahazaka, L. M. Abrantes et J. C. Lacroix. 2008. «Electrografting polyaniline on carbon through the electroreduction of diazonium salts and the electrochemical polymerization of aniline». *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no 41, p. 16103-16109.
- Savéant, J. M. 2008. «Molecular Catalysis of Electrochemical Reactions. Mechanistic Aspects». *Chem. Rev.*, vol. 108, no 7, p. 2348-2378. En ligne. <<http://dx.doi.org/10.1021/cr068079z>>.
- Schefold, J. 1992. «An in situ characterization of the p-InP-in/electrolyte contact formed by cathodic corrosion of the semiconductor». *J. Phys. Chem.*, vol. 96, no 22, p. 8692-8694. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-33751391077&partnerID=40>>.
- Schouten, K. J. P., Y. Kwon, C. J. M. Van Der Ham, Z. Qin et M. T. M. Koper. 2011. «A new mechanism for the selectivity to C1 and C2 species in the electrochemical reduction of carbon dioxide on copper electrodes». *Chemical Science*, vol. 2, no 10, p. 1902-1909. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-81355151534&partnerID=40&md5=a99544466e39a3100de1897439792d88>>.

- Schulte, K. H., et H. J. Lewerenz. 2002. «Combined photoelectrochemical conditioning and photoelectron spectroscopy analysis of InP photocathodes. I. The modification procedure». *Electrochim. Acta*, vol. 47, no 16, p. 2633-2638. En ligne. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TG0-45FSR91-4/2/f4c612bafa62a9fe76f1b433b391fe41>>.
- Segar, P. R., C. A. Koval, B. E. Koel et S. C. Gebhard. 1990. «Comprehensive investigation of HCL- and Br₂/NH₃(aq)-etched p-InP interfaces». *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, no 2, p. 544-552. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0025383662&partnerID=40>>.
- Seshadri, G., C. Lin et A. B. Bocarsly. 1994. «A new homogeneous electrocatalyst for the reduction of carbon dioxide to methanol at low overpotential». *J. Electroanal. Chem.*, vol. 372, no 1-2, p. 145-150. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0002915450&partnerID=40>>.
- Shewchuk, D. M., et M. T. McDermott. 2009. «Comparison of diazonium salt derived and thiol derived nitrobenzene layers on gold». *Langmuir*, vol. 25, no 8, p. 4556-4563. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-65249104520&partnerID=40&md5=890a955df35e65b18ef3afbcd0c58040>>.
- Shul, G., R. Parent, H. A Mosqueda et D. Belanger. 2012. «Localized In Situ Generation of Diazonium Cations by Electrocatalytic Formation of a Diazotization Reagent». *submitted to ACS Appl. Mater. Interfaces*.
- Silien, C., M. Buck, G. Goretzki, D. Lahaye, N. R. Champness, T. Weidner et M. Zharnikov. 2009. «Self-assembly of a pyridine-terminated thiol monolayer on Au(111)». *Langmuir*, vol. 25, no 2, p. 959-967. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-60849120126&partnerID=40&md5=f25964de33c0ac75ef71cfc77c3c19ec>>.
- Smith, R. D. L., et P. G. Pickup. 2010. «Nitrogen-rich polymers for the electrocatalytic reduction of CO₂». *Electrochem. Commun.*, vol. 12, no 12, p. 1749-1751. En ligne. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1388248110004376>>.
- Spool, A. M., K. A. Daube, T. E. Mallouk, J. A. Belmont et M. S. Wrighton. 1986. «Reaction of the (111) faces of single-crystal indium phosphide with alkylating agents: Evidence for selective reaction of the P-rich face». *J. AM. CHEM. SOC.*, vol. 108, no 11, p. 3155-3157. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0010061032&partnerID=40>>.

- Spritzer, M. S., J. M. Costa et P. J. Elving. 1965. «Polarographic reduction of pyridinium ion in pyridine application to the determination of bronsted and lewis acids». *Anal. Chem.*, vol. 37, no 2, p. 211-217. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-24844475453&partnerID=40&md5=5468c1ba9d6281af8ef58e46187088a2>>.
- Steck, E. A., et G. W. Ewing. 1948. «Absorption spectra of heterocyclic compounds. II. Amino-derivatives of pyridine, quinoline and isoquinoline». *J. AM. CHEM. SOC.*, vol. 70, no 10, p. 3397-3406. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0010190924&partnerID=40&md5=1a1fe9e0df71668cf593f938cde9a051>>.
- Stewart, M. P., F. Maya, D. V. Kosynkin, S. M. Dirk, J. J. Stapleton, C. L. McGuiness, D. L. Allara et J. M. Tour. 2003. «Direct Covalent Grafting of Conjugated Molecules onto Si, GaAs, and Pd Surfaces from Aryldiazonium Salts». *J. AM. CHEM. SOC.*, vol. 126, no 1, p. 370-378. En ligne. <<http://dx.doi.org/10.1021/ja0383120>>.
- Stolberg, L., S. Morin, J. Lipkowski et D. E. Irish. 1991. «Adsorption of pyridine at the Au(111)-solution interface». *J. Electroanal. Chem.*, vol. 307, no 1-2, p. 241-262. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0003182064&partnerID=40&md5=ca4cfc4bae1b8043b4c274b2067ae626>>.
- Styring, P., D. Jansen, H. de Coninck, H. Reith et K. Armstrong (2011). Carbon capture, utilisation in the green economy. Report no. 501, The Centre for Low Carbon Futures
- Sullivan, B. P., Bruce M. R., O'Toole T. R., C. M. Bolinger, E. Megehee, H. Thorp et Meyer T. J. 1988. «Electrocatalytic Carbon Dioxide Reduction». In *Catalytic Activation of Carbon Dioxide*, p. 52-90. Washington, DC: American Chemical Society. En ligne. <<http://dx.doi.org/10.1021/bk-1988-0363.ch006>>.
- Sze, S. M. 1981. *Physics of Semiconductor Devices*. New York: John Wiley and Sons, 868 p.
- Szklarczyk, M., et J. O'M Bockris. 1984. «Photoelectrochemical evolution of hydrogen on p-indium phosphide». *J. Phys. Chem.*, vol. 88, no 22, p. 5241-5245. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0000536149&partnerID=40>>.
- Tanaka, H., et A. Aramata. 1997. «Aminopyridyl cation radical method for bridging between metal complex and glassy carbon: Cobalt(II) tetraphenylporphyrin bonded on glassy carbon for enhancement of CO₂ electroreduction». *J. Electroanal. Chem.*, vol. 437, no 1-2, p. 29-35. En ligne. <<http://www.scopus.com/scopus/inward/record.url?eid=2-s2.0-0031268270&partnerID=40>>.

- Tang, W., A. A. Peterson, A. S. Varela, Z. P. Jovanov, L. Bech, W. J. Durand, S. Dahl, J. K. Nørskov et I. Chorkendorff. 2012. «The importance of surface morphology in controlling the selectivity of polycrystalline copper for CO₂ electroreduction». *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no 1, p. 76-81. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-82955241240&partnerID=40&md5=739793bd2d04c84a157a42ec698dddc0>>.
- Taniguchi, I. 1989. «Electrochemical and Photoelectrochemical Reduction of Carbon Dioxide». In *Modern Aspects of Electrochemistry*, R.E White J. O'M. Bockris, B.E Conway, p. 327-400. New York, NY: Plenum Press.
- Teplý, F., M. Čížková, P. Slaviček, V. Kolivoška, J. Tarábek, M. Hromadová et L. Pospíšil. 2012. «Electron transfer triggers fast dimer/monomer switching of pyridinium and quinolinium cations». *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no 5, p. 3779-3786. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84857065459&partnerID=40&md5=31ed6d0c2a757f2bdd8252bb88ee5517>>.
- Terunuma, Y., A. Saitoh et Y. Momose. 1997. «Relationship between hydrocarbon production in the electrochemical reduction of CO₂ and the characteristics of the Cu electrode». *J. Electroanal. Chem.*, vol. 434, no 1-2, p. 69-75. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0031198582&partnerID=40&md5=7017105669644f3f5b59c63b0340cf25>>.
- Thoi, V. S., et C. J. Chang. 2011. «Nickel N-heterocyclic carbene-pyridine complexes that exhibit selectivity for electrocatalytic reduction of carbon dioxide over water». *Chem. Commun.*, vol. 47, no 23, p. 6578-6580. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-79957995599&partnerID=40&md5=685de5e9714f01f8f9b7564c7c7ba084>>.
- Toupin, M., et D. Bélanger. 2007. «Thermal stability study of aryl modified carbon black by in situ generated diazonium salt». *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no 14, p. 5394-5401.
- , 2008. «Spontaneous Functionalization of Carbon Black by Reaction with 4-Nitrophenyldiazonium Cations». *Langmuir*, vol. 24, no 5, p. 1910-1917. En ligne. <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la702556n>>.
- Tryk, D. A., et A. Fujishima. 2001. «Electrochemists Enlisted in War». *Electrochemical Society Interface*, vol. 10, no 1, p. 32-36. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0009491649&partnerID=40>>.

- Tsukahara, Y., T. Wada et K. Tanaka. 2010. «Redox behavior of ruthenium(bipyridine)(terpyridine)(carbonyl) complex-modified carbon electrode and reactivity toward electrochemical reduction of CO₂». *Chem. Lett.*, vol. 39, no 11, p. 1134-1135. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-78449302018&partnerID=40&md5=e9952785fe2627f1488503eccce5cf2a>>.
- Villiers, C., J. P. Dognon, R. Pollet, P. Thuéry et M. Ephritikhine. 2010. «An isolated CO₂ adduct of a nitrogen base: Crystal and electronic structures». *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 49, no 20, p. 3465-3468. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-77952395188&partnerID=40&md5=e7e4df9c231935858bcb1923f5f54f>>.
- Wagner, C. D., L. E. Davis, M. V. Zeller, J. A. Taylor, R. H. Raymond et L. H. Gale. 1981. «Empirical Atomic Sensitivity Factors For Quantitative Analysis By Electron Spectroscopy For Chemical Analysis». *Surf. Interface Anal.*, vol. 3, no 5, p. 211-225. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0019622512&partnerID=40&md5=e08b847b366b7775d0f581da1fed3f96>>.
- Wang, J., et M. S. Lin. 1988. «In situ electrochemical renewal of glassy carbon electrodes». *Anal. Chem.*, vol. 60, no 5, p. 499-502. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0023976909&partnerID=40&md5=b9602ede5221fd188901a9cb5da6b694>>.
- Wang, J., T. Martinez, D. R. Yaniv et L. D. McConnick. 1990. «In situ characterization of electrochemically activated glassy carbon electrodes with scanning tunneling microscopy». *J. Electroanal. Chem.*, vol. 278, no 1-2, p. 379-386. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0000743930&partnerID=40&md5=bd01f66097b668a0db1a597300dc241b>>.
- Wistar, R., et P. D. Bartlett. 1941. «Kinetics and mechanism of the coupling of diazonium salts with aromatic amines in buffer solutions». *J. AM. CHEM. SOC.*, vol. 63, no 2, p. 413-417. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-2142834234&partnerID=40>>.
- Wrighton, M. S. 1979. «Photoelectrochemical conversion of optical energy to electricity and fuels». *Accounts of Chemical Research*, vol. 12, no 9, p. 303-310. En ligne. <<http://dx.doi.org/10.1021/ar50141a001>>.
- , 1984. «Catalyzed reactions at illuminated semiconductor interfaces». *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 2, no 2, p. 795-801. En ligne. <<http://link.aip.org/link/?JVA/2/795/1>>.

- Yang, H., Z. Xu, M. Fan, R. Gupta, R. B. Slimane, A. E. Bland et I. Wright. 2008. «Progress in carbon dioxide separation and capture: A review». *J. Environ. Sci.*, vol. 20, no 1, p. 14-27. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-37849007895&partnerID=40&md5=3c4f2ece374f5cc8aabc6cd0b6754a18>>.
- Yang, Z. Z., L. N. He, J. Gao, A. H. Liu et B. Yu. 2012. «Carbon dioxide utilization with C-N bond formation: Carbon dioxide capture and subsequent conversion». *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no 5, p. 6602-6639. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84859829189&partnerID=40&md5=89a127506333683da9f25bfca17abd2d>>.
- Yasukouchi, K., I. Taniguchi, H. Yamaguchi et M. Shiraishi. 1979. «Cathodic reduction of pyridinium ion in acetonitrile». *J. Electroanal. Chem.*, vol. 105, no 2, p. 403-408. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0000743953&partnerID=40>>.
- Yeşildag, A., et D. Ekinçi. 2010. «Covalent attachment of pyridine-type molecules to glassy carbon surfaces by electrochemical reduction of in situ generated diazonium salts. Formation of ruthenium complexes on ligand-modified surfaces». *Electrochim. Acta*, vol. 55, no 23, p. 7000-7009. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-77957361577&partnerID=40&md5=78d65658a6b2bb527810af266de75feb>>.
- Yoshida, T., K. Kamato, M. Tsukamoto, T. Iida, D. Schlettwein, D. Wöhrle et M. Kaneko. 1995. «Selective electrocatalysis for CO₂ reduction in the aqueous phase using cobalt phthalocyanine/poly-4-vinylpyridine modified electrodes». *J. Electroanal. Chem.*, vol. 385, no 2, p. 209-225. En ligne. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TGB-3YRSH51-4H/2/120204d6915fe0cfd0a6007b2c5fc19f>>.
- Zhang, S., Y. Chen, F. Li, X. Lu, W. Dai et R. Mori. 2006. «Fixation and conversion of CO₂ using ionic liquids». *Catal. Today*, vol. 115, no 1-4, p. 61-69. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-33646799466&partnerID=40&md5=a8ba771fc12d02c51697045d148e86e2>>.
- Zhou, X., S. H. Goh, S. Y. Lee et K. L. Tan. 1998. «X-ray photoelectron spectroscopic studies of ionic interactions in poly(styrenesulfonic acid)/poly(vinylpyridine) complexes». *Appl. Surf. Sci.*, vol. 126, no 1-2, p. 141-147. En ligne. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THY-3T3KMDY-1/2/23e98a6d431bd0c47771d8a6c681fb49>>.

- Zhou, X. X., C. J. Welch et J. Chattopadhyaya. 1986. «Pyridyl groups for protection of the imide functions of uridine and guanosine. Exploration of their displacement reactions for site-specific modifications of uracil and guanine bases». *Acta chemica Scandinavica. Series B: Organic chemistry and biochemistry*, vol. 40, no 10, p. 806-816. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0022804503&partnerID=40&md5=4626927c126271e22100803122ede46e>>.
- Ziessel, R. 1983. «Chimie de coordination de la molécule de dioxyde de carbone : activation biologique, chimique, électrochimique et photochimique». *New J. Chem.*, vol. 7, no 11, p. 613-633.
- Zollinger, H. 2004. *Diazo Chemistry I: Aromatic and Heteroaromatic Compounds*. Coll. «Aromatic and Heteroaromatic Compounds». New York: Wiley-VCH, 453 p. En ligne. <<http://dx.doi.org/10.1002/3527601724.fmatter>>.
- Zumdahl, Steven S. 1998. *Chimie générale*. Maurice Rouleau, De Boeck. Paris 498 p.